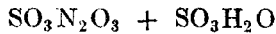


Wasser salpetersaure Salze erhalten werden können, dass die Substanz in der Wärme sich leicht unter Bildung von salpetrigsauren Verbindungen zersetzt.

Bezüglich ihrer Constitution hat diese Verbindung Aehnlichkeit mit den Bleikammerkrystallen, deren Zusammensetzung nach meiner Analyse<sup>1)</sup> durch die empirische Formel:



ausgedrückt wird. Auch diese Verbindung enthält zwei Säuren und Wasser; sie kann als eine Verbindung der Anhydride von Schwefel- und salpetriger Säure, mit Schwefelsäurehydrat, der Formel:



entsprechend, angesehen werden.

---

## Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen von Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobmineralien;<sup>2)</sup>

von

R. Hermann.

Ein sehr störender Umstand bei den Untersuchungen über Ilmenium und Niobium ist die Schwierigkeit, sich das zur Darstellung dieser Substanzen erforderliche Material in ausreichender Quantität zu verschaffen. Ich war daher sehr erfreut, als Herr Dr. Schuchardt in Görlitz die Güte hatte, mir acht Unzen eines Mineralpulvers abzulassen, welches er unter der Bezeichnung: Tantalit von Haddam erhalten hatte. Da sich aber an diesem Orte kein Tantalit vorfindet, wohl aber Columbit und Ferroilmenit, so war es wahrscheinlich, dass obiges Pulver aus einem Gemenge dieser beiden Mineralien bestehen dürfte. Diese

---

<sup>1)</sup> Dies Journ. 85, 423.

<sup>2)</sup> In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

374 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Vermuthung hat sich auch bei der Analyse vollkommen bestätigt, denn die daraus abgeschiedenen Metallsäuren waren nach der Formel  $\text{R}\ddot{\text{R}}_2$  zusammengesetzt. Jenes Mineralpulver bestand daher aus gleichen Theilen Columbit und Ferroilmenit.

Nachstehend werde ich das Verfahren mittheilen, welches befolgt wurde, um aus diesem Materiale die Säuren von Niobium und Ilmenium im reinen Zustande abzuschneiden. Ausserdem werde ich einige neue Verbindungen dieser Substanzen beschreiben und zuletzt die bisher erhaltenen Resultate über die Zusammensetzung der Verbindungen von Niobium und Ilmenium und der Niobmineralien zusammenstellen.

Hoffentlich werden diese neuen Untersuchungen dazu beitragen, die Existenz des Ilmeniums zu beweisen und die Ansichten über die chemische Constitution der Niobverbindungen zu berichtigen.

### I. Darstellung von $\text{Nb}\ddot{\text{N}}_2$ und $\text{Il}\ddot{\text{I}}_2$ aus einem Gemenge von Columbit und Ferroilmenit von Haddam.

Dieses pulverförmige Gemenge hatte eine bräunlich schwarze Farbe und ein spec. Gw. von 5,20.

Es wurde mit seiner sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali in glühenden Fluss gebracht, wobei es sich vollständig zersetzte.

Die Schmelze wurde mit heissem Wasser behandelt, die Metallsäuren gut ausgewaschen, hierauf zuerst mit Schwefelammonium und zuletzt mit schwacher Salzsäure digerirt und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet. Die lufttrocknen Metallsäuren wurden in Flusssäure gelöst, die filtrirte Lösung mit soviel Wasser verdünnt, dass auf 1 Theil Kalium-Metallfluorid 40 Theile Wasser kommen, und mit der erforderlichen Menge Fluorkalium versetzt.

Dabei schied sich Kalium-Tantalfluorid in kleinen prismatischen Krystallen ab.

Die darin enthaltene Tantsäure betrug 32,39 p.C. vom Gewichte der wasserfreien Metallsäuren.

## Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 375

Die von dem Kalium-Tantalfluoride abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und vollständig auskrystallisirt.

Man erhielt dabei 3 Unzen Fluorid in der Form des von Marignac beschriebenen blättrigen Kalium-Niobfluorids.

Aus der Mutterlauge, die überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthielt, krystallisirte zuletzt ein Kalium-Metallfluorid in hexagonalen Prismen. Seine Menge betrug 354 Gran.

Diese Fluoride wurden vorläufig näher untersucht, später einer fractionirten Krystallisation unterworfen und durch Darstellung von Natronsalzen zerlegt.

### 1) Zusammensetzung des blättrigen Kalium-Metallfluorids.

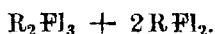
Dasselbe wurde nochmals in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei zarter, perlmutterglänzender Blättchen, die bei der Temperatur des Zimmers getrocknet wurden.

Bei der Analyse gaben 100 Theile:

Metallsäuren	44,50
Schwefelsaures Kali	55,60 = 24,91 Kalium.
Fluor	33,60
Wasser	6,00

Da 24,91 Kalium 11,93 Fluor entsprechen, so bleiben 21,07 Fluor für die Metallfluoride. 11,93 verhalten sich aber zu 21,07 wie 1 : 1,76, also nahe wie 1 : 1,75.

Auf 4 Atome Kaliumfluorid kommt daher eine Menge von Metallfluorid, welche 7 Atome Fluor enthält. Ein solches Fluorid entspricht daher der Formel:

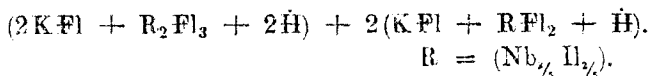


Ausserdem entsprechen 21,07 Fluor 9,01 Sauerstoff. 44,50 Metallsäuren enthalten daher 35,49 Metall und 9,01 Sauerstoff.

Endlich wurde noch durch fractionirte Krystallisationen der Kalium-Metallfluoride und der daraus dargestellten Natronsalze gefunden, dass in obigem blättrigen Ka-

376 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Iium-Metallfluoride auf 2 Atome Ilmenium 3 Atome Niobium enthalten waren.

Die Formel dieses blättrigen Kalium-Niob-Ilmenfluorids ist daher:



Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
4 (Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> )	2759,6 <sup>1)</sup>	35,68	35,49
4 K	1955,2	25,27	24,91
11 Fl	2571,8	33,24	33,60
4 H	450,0	5,81	6,00
	<u>7736,6</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

## 2) Ueber die Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Metallfluorids.

Wie schon erwähnt, krystallisirten aus der Mutterlauge der Lösung, aus der sich das blättrige Kalium-Metallfluorid abgesetzt hatte, noch 354 Gran einer Verbindung, die sich durch eine ganz verschiedene Krystallform auszeichnete. Diese Krystalle bildeten nämlich gleichwinkelige sechsseitige Prismen mit einer geraden Endfläche. Bei der Analyse derselben wurden für 100 Theile erhalten:

Metallsäuren	49,07
Schwefelsaures Kali	50,00 = 22,44 Kalium
Fluor	35,65
Wasser	2,62.

Da das Fluor des Fluorkaliums 12,77 beträgt, so bleiben 22,88 Fluor für die Metallfluoride und diese Menge entspricht 9,8 Sauerstoff. Zieht man diese von 49,07 Metallsäure ab, so bleiben 39,29 Metall. Da ausserdem in dieser Verbindung 22,44 Kalium und 39,29 Metall enthalten sind, so kommen auf 1 At. Kalium 856,1 Metall, oder auf 4 Atome Kalium 5 At. Metall.

Das At.-Gw. des Metalls beträgt daher:

$$\frac{4 \cdot 856,1}{5} = 684,5.$$

<sup>1)</sup> 0 = 100.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 377

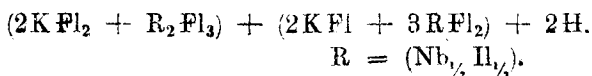
Ein solches Metallgemisch besteht daher aus gleichen Atomen Niobium und Ilmenium, denn

$$\left(\frac{713,6 + 654,5}{2}\right) = 684.$$

Wir hätten daher als Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluorids gefunden:

(Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> )	39,29
Kalium	22,44
Fluor	35,65
Wasser	2,62

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
5(Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> )	3420,0	39,58	39,29
4K	1955,0	22,62	22,44
13Fl	3039,4	35,18	35,65
2Fl	225,0	2,62	2,62
	8639,4	100,00	100,00

Das hexagonale Kalium-Metallfluorid kann daher betrachtet werden, als blättriges Kalium-Metallfluorid, in welchem 2 Atome Wasser durch RFl<sub>2</sub> verdrängt wurden.

Mit dieser Ansicht stimmt auch die Entstehung und das Verhalten dieser Verbindung überein.

Das hexagonale Fluorid scheidet sich nämlich aus einer concentrirten Lösung des blättrigen Fluorids ab, wenn man zu einer solchen Lösung überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure setzt.

Beim Lösen des hexagonalen Fluorids in reinem Wasser und Krystallisiren wird es wieder zerlegt. Es bildet sich jetzt wieder ein blättriges Fluorid, während das überschüssige Metallfluorid in Lösung bleibt. Beim Erhitzen entwickelt das hexagonale Fluorid Flusssäure und es bleibt ein Salz, das beim Lösen in Wasser eine trübe Flüssigkeit giebt, von ausgeschiedenem basischen Metallfluoride.

3) Ueber Scheidung der Säuren von Niobium und Ilmenium durch fractionirte Krystallisationen ihrer Kalium-Fluoride und Darstellung ihrer Natronsalze.

Unterwirft man ein Gemenge von Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoriden bei Gegenwart von freier Flusssäure einer fractionirten Krystallisation, so bestehen die Krystalle, welche sich zuerst abscheiden, vorzugsweise aus Kalium-Niobfluoriden, während sich die Kalium-Ilmenfluoride in der sauren Mutterlauge concentriren.

Löst man dagegen ein Gemenge von Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoriden in ihrer 10fachen Menge von reinem heissen Wasser und lässt man diese Lösung bis 10° erkalten, so bestehen die sich hierbei abscheidenden Krystalle vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden, während die Kalium-Niobfluoride in Lösung bleiben.

Aus vorstehendem Verhalten folgt für die Praxis folgendes Verfahren zur Scheidung der Kalium-Ilmenfluoride von den Kalium-Niobfluoriden.

Man unterwerfe sie zuerst einer fractionirten Krystallisation aus stark saurer Lösung und sammle dabei die zuerst erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Niobfluoriden bestehenden, und die zuletzt erhaltenen, vorzugsweise aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehenden Krystalle besonders.

Diese Salze löse man in ihrer 10fachen Menge heissem Wasser und lasse bis 10° erkalten.

Dabei scheidet sich ungefähr die Hälfte der gelösten Fluoride ab.

Dieselben werden bei Anwendung der Fluoride, die vorzugsweise Kalium-Ilmenfluoride enthielten, aus Kalium-Ilmenfluoriden bestehen, während die noch beigemengt gewesenen Kalium-Niobfluoride vollständig in einer Lösung  $\alpha$  bleiben.

Auf gleiche Weise werden auch die Fluoride behandelt, die vorzugsweise Niobium enthielten. Dabei scheiden sich die noch beigemengten Kalium-Ilmenfluoride in Kry-

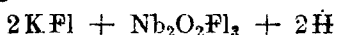
stallen *b* ab, während die Kalium-Niobfluoride gelöst bleiben und durch Eindampfen erhalten werden können.

Die in der Lösung *a* und in den Krystallen *b* enthaltenen gemengten Fluoride werden einer weiteren Reinigung unterworfen, die auf denselben Principien beruht.

Wie kann man aber die Reinheit der Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoride erkennen?

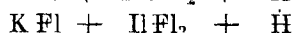
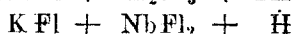
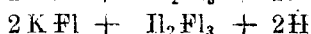
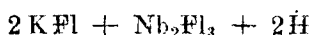
Die Beantwortung dieser Frage ist wichtig, denn die grosse äussere Aehnlichkeit und die Gleichheit der Form dieser Verbindungen war der hauptsächlichste Grund der so fest gewurzelten irrigen Ansicht über ihre wahre Natur.

Nach meinen Beobachtungen giebt es nämlich nicht bloss eine Art, sondern vier verschiedene Arten von blättrigen Kalium-Metallfluoriden, die von Marignac alle unter der Bezeichnung



zusammengefasst werden.

Diese Verbindungen sind:



Alle diese Verbindungen können äusserlich nicht unterschieden werden. Auch können sie ohne Formveränderung in den verschiedensten Proportionen zusammen krystallisiren.

Dagegen haben sie in Folge der Verschiedenheit der Atomgewichte von Niobium und Ilmenium und in Folge ihres verschiedenen Gehaltes an Fluor eine schwankende Zusammensetzung. Da sich aber die Elemente dieser Verbindungen mit grosser Schärfe bestimmen lassen, so kann man aus der Proportion von Kalium und Metallsäure das Atomgewicht der letzteren berechnen und daraus ihre Zusammensetzung ableiten.

Ein anderes Mittel, um zu erkennen, ob man es mit Fluoriden von Niobium oder Ilmenium zu thun habe, besteht darin, sie in krystallisirte Natronsalze umzuwandeln

Um diese darzustellen, löse man die Fluoride in heissem Wasser, setze zu der Lösung das gleiche Gewicht der Fluoride Natronhydrat ( $\text{NaOH}$ ) und so viel kochendes Wasser als nöthig ist, um eine klare Lösung zu bilden.

Beim Erkalten dieser Lösungen setzen sich dann die Natronsalze in deutlichen Krystallen ab.

Die Natronsalze der Säuren des Niobiums bilden theils einzelne, theils büschelförmig gruppirte vierseitige prismatische Krystalle, mit Glasglanz. Sie sind durchsichtig und werden beim Liegen an der Luft nicht trübe.

Die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums bilden blättrige Aggregate hexagonaler Tafeln, die an der Luft leicht trübe werden.

Ein drittes Mittel, um zu erkennen, ob man Säuren von Niobium oder Ilmenium vor sich habe, besteht in Löthrohr-Proben.

Die Säuren des Niobiums geben mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein schön blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

Die Säuren des Ilmeniums geben rothbraune Gläser.

Gemenge der Säuren von Niobium und Ilmenium geben nelkenbraune Gläser. Ist der Gehalt von Säuren des Niobiums bedeutend überwiegend, so erhält man Gläser, die blau gefärbt erscheinen, so lange sie noch heiss sind, die aber bei der Abkühlung braun werden.

Endlich besitzen wir noch an der Zinnprobe ein werthvolles Mittel, um ilmenige und niobige Säure einerseits und Unterniobsäure und Unterilmensäure andererseits zu unterscheiden.

Um die Zinnprobe anzustellen, verfare man wie folgt.

4 Gran der metallischen Säure werden in Hydrat verwandelt und dasselbe in noch feuchtem Zustande mit 240 Gran Salzsäure von 1,20 spec. Gw. und 10 Gran Zinnfolie in einem kleinen Glaskolben bis zum Kochen erhitzt. Sobald sich das Zinn fast vollständig gelöst hat, setze man zu der Auflösung eine Unze Wasser und filtrire rasch. Dabei finden folgende Erscheinungen statt.

Niobige und ilmenige Säure geben blaue Lösungen,



## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 381

die blau gefärbt durchs Filter gehen und ihre blaue Farbe beim Stehen an der Luft lange beibehalten. Nach und nach wird die Färbung heller und verschwindet zuletzt ganz, ohne dass dabei ein Uebergang in grün oder braun zu bemerken wäre.

Unterniobsäure giebt eine blaue Lösung, die blau gefärbt durchs Filter geht, beim Stehen an der Luft aber schnell grün wird.

Unterilmensäure giebt eine blaue Lösung, die beim Filtriren ihre blaue Färbung verliert und rothbraun wird.

### 4) Zusammensetzung der im Schuchardt'schen Mineralpulver enthaltenen Metallsäuren.

Die oben erhaltenen 3 Unzen blättriges und 354 Gran hexagonales Kalium-Metallfluorid wurden auf die vorstehend angegebene Weise in Natronsalze umgewandelt.

Man erhielt dabei 608 Gran prismatisches Natronsalz der Säuren des Niobiums mit 395 Gran  $\text{NbNb}_2$  und 476 Gran blättriges Natronsalz der Säuren des Ilmeniums mit 280 Gran  $\text{IlIl}_2$ .

Die in dem Schuchardt'schen Mineralpulver enthaltenen Metallsäuren bestanden daher in 100 Theilen aus:

Tantalsäure	32,39
$\text{NbNb}_2$	39,50
$\text{IlIl}_2$	28,00
	99,89

### 5) Ueber die Zusammensetzung der vorstehend erhaltenen Natronsalze von $\text{NbNb}_2$ und $\text{IlIl}_2$ .

Diese Natronsalze wurden jetzt näher untersucht. Ihr Wassergehalt wurde bestimmt, indem abgewogene Mengen derselben in einer kleinen Glaskugel in einem Strome von Luft erhitzt wurden, die zuvor über Kalihydrat geleitet worden war und daher keine Kohlensäure enthalten konnte.

Die entwässerten Salze wurden mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zum klaren Fluss gebracht, die Schmelze in Wasser gelöst, die Metallsäuren durch Ammoniak gefällt und stark geglüht.

Der Natrongehalt wurde aus dem Verluste gefunden.

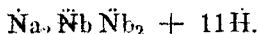
## 382 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

### 1) Natronsalz der Säuren des Niobiums.

Dasselbe war in glänzenden 4seitigen Prismen krystallisirt. Es bestand aus:

$\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}_2$	63,20
Natron	14,18
Wasser	22,62
	<u>100,00</u>

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

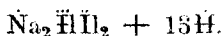
		Berechnet.	Gefunden.
$\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}_2$	3554,4	63,79	63,20
2 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	781,8	14,02	14,18
11 $\text{H}$	1237,5	22,19	22,62
	<u>5573,7</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

### 2) Natronsalz der Säuren des Ilneniums.

Dasselbe war in blättrigen Aggregaten hexagonaler Tafeln krystallisirt, die an der Luft rasch trübe wurden. 100 Theile gaben:

$\ddot{\text{I}}\ddot{\text{I}}_2$	58,97
Natron	14,46
Wasser	26,57
	<u>100,00</u>

Seine Zusammensetzung entspricht daher der Formel:



Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
$\ddot{\text{I}}\ddot{\text{I}}_2$	3318,0	59,66	58,97
2 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	781,8	14,05	14,46
13 $\text{H}$	1462,5	26,29	26,57
	<u>5562,3</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die aus diesen Natronsalzen abgeschiedenen Metallsäuren zeigten folgendes Verhalten:

$\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}_2$  bildete graue Stücke mit glattem Bruche und starkem, demantähnlichen Glanze.

Ihr spec. Gw. betrug 5,12.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 383

Mit Phosphorsalz entstand ein rein blaues Glas, das auch bei der Abkühlung seine blaue Farbe beibehielt.

Bei der Zinnprobe gab die Säure eine dunkelblaue Lösung, die nach dem Filtriren und Verdünnen mit Wasser sogleich grün wurde.

$\ddot{H}\ddot{I}_2$  hatte dieselbe äussere Beschaffenheit wie  $\ddot{N}b\ddot{N}b_2$ .

Ihr spec. Gw. war aber viel niedriger, nämlich nur 4,22.

Vor dem Löthrohre gab  $\ddot{H}\ddot{I}_2$  mit Phosphorsalz in der innern Flamme ein rothbraunes Glas, das nicht blau geblasen werden konnte.

Bei der Zinnprobe bildete  $\ddot{H}\ddot{I}_2$  eine blaue Lösung, die beim Filtriren und Verdünnen mit Wasser sogleich rothbraun wurde.

### II. Untersuchungen über Niobium und seine Verbindungen.

#### 1) Atomgewicht des Niobiums.

Das Atomgewicht des Niobiums wurde von Marignac, H. Rose und mir bestimmt.

Marignac fand das At.-Gw. der aus Columbit abgechiedenen Niobsäure zu 266—268 und hält letztere Zahl für die richtigere. Daraus berechnet Marignac, unter der Voraussetzung, dass die Niobsäure nach der Formel  $Nb_2O_5$  zusammengesetzt sei, das Atomgewicht des Niobiums zu  $\frac{268 - 80}{2} = 94,0$ .

Nimmt man dagegen an, dass die im Columbite enthaltene Metallsäure nach dem Typus  $\ddot{R}$  zusammengesetzt sei, so berechnet sich das Atomgewicht des Metalls zu  $\frac{268 - 48}{2} = 110,0$ ; oder bei der Annahme von Sauerstoff = 100 zu  $(110 \cdot 6,25) = 687,5$ .

Dazu muss aber bemerkt werden, dass vorstehendes At.-Gw. nicht das des reinen Niobiums ist. Bei der Berechnung von Marignac's sehr sorgfältigen Analysen des gelben Niobchlorids und verschiedener Kalium-Metallfluo-

### 384 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

ride ergibt sich klar, dass Marignac in einigen Fällen Verbindungen von fast reinem Niobium oder Ilmenium, in den meisten Fällen aber Verbindungen von Gemengen beider Metalle vor sich hatte. Wir finden nämlich folgende Zahlen als Atomgewichte der in diesen Verbindungen enthaltenen Metalle:

Gelbes Chlorid = 708,4;	also nahe gleich (Nb) = 713,6.
Würfl. Fluorid = 697,61	„ „ „ (Nb <sub>3/4</sub> Il <sub>1/4</sub> ) = 690,6.
Triklinödr. Fl. = 690,61	„ „ „ (Nb <sub>3/4</sub> Il <sub>1/4</sub> ) = 690,6.
Blättr. Fluorid = 687,51	„ „ „ (Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> ) = 684,1.
Nadelförm. Fl. = 684,71	„ „ „ (Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> ) = 684,1.
Hexagon. Fluor. = 661,3	„ „ „ (Il) = 654,7.

H. Rose bestimmte das At.-Gw. des Niobiums aus dem gelben Chloride und fand dasselbe, bei der Annahme, dass es nach der Formel NbCl<sub>2</sub> zusammengesetzt sei, zu 610,25. Diese Zahl ist aber nicht richtig, weil das gelbe Niobchlorid nach der Formel NbCl<sub>3</sub> zusammengesetzt ist und weil dem von H. Rose untersuchten gelben Chloride viel Tantalchlorid beigemischt war.

Eine mit dem von mir gefundenen At.-Gw. des reinen Niobiums sehr nahe übereinstimmende Zahl ergibt sich aber aus H. Rose's zahlreichen Analysen des weissen niobigen Chlorids, unter der Voraussetzung, dass dieses nach der Formel Nb<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> zusammengesetzt sei.

H. Rose verwandte auf die Darstellung dieses Präparats grosse Sorgfalt und unterwarf das weisse Chlorid einer mehr als zwanzigmaligen Umarbeitung, um es so viel als möglich von einer Substanz zu befreien, welche ein viel flüchtigeres Chlorid bildete, und die H. Rose anfänglich für das Chlorid eines neuen Metalls, des Pelopiums, hielt. Dieses gelbe Chlorid war aber offenbar ein Gemenge von gelbem Tantalchlorid und von Ilmenchlorid. Die Gegenwart des Tantals beweist das hohe spec. Gw. der Pelopsäure und die Gegenwart des Ilmeniums die braune Färbung, welche die Pelopsäure dem Phosphorsalze erteilte.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 385

Durch das oben angegebene mühsame Verfahren gelang es jedoch H. Rose ein weisses niobiges Chlorid und daraus niobige Säure darzustellen, welche in allen ihren Eigenschaften genau mit der von mir dargestellten reinen niobigen Säure übereinstimmte.

Als Mittel von zehn Analysen des niobigen Chlorids erhielt H. Rose aus 100 Theilen:

Niobige Säure	61,83
Chlor	48,21.

Das weisse niobige Chlorid bestand daher aus:

Niobium	51,79
Chlor	48,21
	<hr/>
	100,00

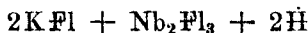
Hiernach beträgt das At.-Gw. des Niobiums, bei der Annahme, dass das weisse Chlorid nach der Formel  $Nb_2Cl_3$  zusammengesetzt sei, 714,28.

Ich habe das At.-Gw. des Niobiums mit sehr reinem, aus Columbit von Bodenmais dargestellten blättrigen Kalium-Niobfluorid bestimmt.

100 Theile desselben gaben:

	a.	b.	Mittel.
Niobige Säure	45,14	44,46	44,780
Kalium	25,34	25,35	25,345
Fluor	30,49	30,18	30,335

Da dieses Fluorid nach der Formel



zusammengesetzt ist, so beträgt das At.-Gw. der niobigen Säure, nach Kalium berechnet, 1727,2 und das At.-Gw. des Niobiums ist  $\frac{1727,2 - 300}{2} = 713,6$ .

Diese Zahl ist also fast identisch mit der aus H. Rose's Analysen des weissen niobigen Chlorids gefundenen Zahl von 714,28 und kommt auch sehr nahe der aus den Marignac'schen Analysen des gelben Niobchlorids berechneten Zahl von 708,4.

## 386 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

### 2) Ueber Niobium, sein spec. Gewicht und Atom-Volum.

Ueber Darstellung und Eigenschaften von Niobium besitzen wir Angaben von H. Rose, Marignac und Delafontaine.

H. Rose beschreibt das Niobium als ein schwarzes Pulver mit dem spec. Gewichte von 6,27—6,67.

Beim Erhitzen an der Luft nahmen 100 Theile Niobium 20,60 Theile Sauerstoff auf.

Nach Marignac bildet das Niobium ein dunkelgraues Pulver. Sein spec. Gw. betrug 6,0—6,6.

Beim Erhitzen an der Luft nahmen 100 Theile Niobium 35—38 Theile Sauerstoff auf und bildeten ausserdem Wasser, welches 0,90—1,26 Theile Wasserstoff enthielt.

Da diese Angaben von H. Rose und Marignac nicht übereinstimmen, so habe ich ebenfalls versucht, Niobium darzustellen.

96 Gran  $\text{NbNb}_2$  wurden in überschüssiger Flusssäure gelöst, mit der nöthigen Menge Fluorkalium versetzt und zur Trockne verdampft. Das saure Kalium-Niobfluorid wurde mit seinem gleichen Gewichte Chlorkalium versetzt und geschmolzen.

Diese geschmolzene Masse wurde fein zerrieben und durch 120 Gran Natrium in einem kleinen Tiegel aus Schmiedeeisen unter einer Decke von Chlorkalium reducirt.

Dabei entstand eine schwarze Salzmasse, die noch viel überschüssiges Natron enthielt. Sie wurde in kleine Stücke zerschlagen und in kleinen Portionen in Wasser geworfen.

Dabei lösten sich die Salze und es schied sich ein schwarzes Pulver ab. Dasselbe wurde abwechselnd mit schwacher Natronlauge und reinem Wasser so lange ausgekocht, als sich noch niobigsaures Natron löste.

Dabei blieb das Niobium in der Form eines schwarzen Pulvers ungelöst, welches über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet wurde.

Das so dargestellte Niobium kam beim Erhitzen an der Luft zum Glühen und verbrannte, unter Bildung einer

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 387

wenig leuchtenden Flamme, zu niobiger Säure und Wasser.

10,60 Theile wurden in einer kleinen Glaskugel in einem Strome trockner Luft erhitzt und das gebildete Wasser durch Chlorcalcium condensirt.

Dabei erhöhte sich das Gewicht des Niobiums um 1,89 Theile und das Gewicht des Wassers betrug 0,70 Theile, mit 0,077 Theilen Wasserstoff.

10,600 — 0,077 = 10,523 Theile wasserstoffreies Niobium hatten daher 1,890 + 0,077 Theile Sauerstoff aufgenommen und 12,49 Theile niobige Säure gebildet.

Diese 12,49 Theile niobige Säure enthielten noch eine geringe Menge Metall, welches der Oxydation entgangen war. Man schmolz sie daher mit saurem schwefelsaurem Kali.

Nach dem Behandeln der Salzmasse mit kochendem Wasser blieb niobige Säure ungelöst, welche nach dem Glühen 12,68 Theile wog.

Das schwarze Pulver bestand daher aus:

Niobium	10,523
Wasserstoff	0,077
	10,600.

Mithin in 100 Theilen aus:

Niobium	99,274
Wasserstoff	0,726
	100,000.

Die metallische Säure dagegen bestand aus:

Niobium	10,523
Sauerstoff	2,157
	12,680.

Oder in 100 Theilen aus:

Niobium	82,99
Sauerstoff	10,01
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der niobigen Säure  $Nb_2O_3$ .

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist nämlich:

### 388 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

	Ber.	H. Rose.	Nach m. Vers
2Nb = 1427,2	82,64	82,92	82,99
3O = 300,0	17,36	17,08	17,01
1727,2	100,00	100,00	100,00

Was das spec. Gewicht des Niobiums anbelangt, so kann man es nach den Bestimmungen von H. Rose und Marignac zu 6,60 annehmen.

Das Atomvolum des Niobiums würde dann  $\frac{713,6}{6,6} = 108,1$  betragen und mit dem des Ilmeniums von 109,6 nahe übereinstimmen.

Aber noch besteht eine grosse Differenz in den Angaben über die Menge von Sauerstoff, welche Niobium beim Erhitzen an der Luft aufnimmt.

Diese Quantitäten wurden wie folgt gefunden: 100 Theile Niobium nahmen beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf:

Nach Marignac	35—38 Theile.
„ H. Rose	20,60 „
„ meinen Versuchen	20,49 „
„ Delafontaine	19,30 „

Die Erklärung dieser Differenzen ist sehr einfach. Wir sahen bereits, dass Marignac metallische Substanzen unter Händen hatte, die bald aus Niobium, bald aus Ilmenium, gewöhnlich aber aus Gemengen beider Metalle bestanden.

Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei Marignac's Beschreibung der Eigenschaften seines angeblichen Niobiums wieder. Wenn dasselbe rein gewesen wäre, so könnte sein spec. Gewicht nicht so grossen Schwankungen von 6,0 bis 6,6 unterworfen gewesen sein.

Das spec. Gw. von 6,0 entspricht dem des Ilmeniums, welches 5,97 beträgt.

Auch die Menge des Sauerstoffs, welche 100 Theile Metall aufnahmen, nämlich 38 Theile, ist nicht die des Niobiums, sondern die des Ilmeniums, von welchem 100 Theile 37,96 Theile Sauerstoff aufnehmen.

Marignac's Angaben beziehen sich daher gar nicht auf Niobium, sondern auf Ilmenium.



3) Niobium und Sauerstoff.

Ein Atom Niobium verbindet sich mit Sauerstoff-Atomen in den Proportionen:  $\frac{2}{3}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$ , 2 und 3. Die dadurch entstehenden Oxyde sind folgende:

a. Braunes Nioboxyd. ( $\text{Nb}_3\text{O}_2$ ).

Diese Verbindung entsteht, wenn man Hydrate der Säuren von Niobium in starker Salzsäure oder Flusssäure löst und diese Lösungen unter Abschluss von Luft der Einwirkung von Zink aussetzt.

Nach der Sättigung der überschüssigen Säure durch das Zink bilden sich braune Flocken von braunem Nioboxyd, das von dem Zink abgespült werden kann.

Beim Auswaschen nimmt das braune Nioboxyd rasch Sauerstoff aus der Luft auf, wird weiss und verwandelt sich in Hydrat der niobigen Säure.

Marignac fand durch Einwirkung von mangansaurem Kali auf eine Lösung dieses braunen Oxyds, dass es nach der Formel  $\text{Nb}_3\text{O}_5$  zusammengesetzt sei, welche Formel, nach dem At.-Gw. des Niobiums = 713,6 berechnet, die Zusammensetzung  $\text{Nb}_3\text{O}_2$  giebt.

b. Grünes Nioboxyd. ( $\text{Nb}_3\text{O}_2 + n\text{NbO}$ ).

Das grüne Nioboxyd ist bisher noch nicht isolirt dargestellt worden. Die Annahme seiner Existenz gründet sich aber auf folgende Erscheinungen.

Wenn man Säuren des Niobium in Salzsäure löst und diese Lösungen der Einwirkung von Zink aussetzt, so färben sich diese Lösungen zuerst blau, dann grün und zuletzt braun, worauf sich das Niobium als braunes Oxyd abscheidet und die Flüssigkeit farblos wird.

Das grüne Nioboxyd ist daher ein intermediäres Oxyd zwischen dem blauen und dem braunen Oxyde; seine Zusammensetzung kann daher durch die allgemeine Formel  $\text{Nb}_3\text{O}_2 + n\text{NbO}$  ausgedrückt werden.

Grünes Nioboxyd bildet sich auch, zusammen mit blauem Oxyde, wenn man noch nasses Hydrat der Unter- niobensäure mit starker Salzsäure vermischt und diese

### 390 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Mischung der Einwirkung von Zinn aussetzt. Dabei entsteht eine blaue Lösung, die an der Luft ihre blaue Farbe schnell verliert und grün wird.

#### c. Blaues Nioboxyd (NbO).

Das blaue Nioboxyd wurde von Delafontaine dargestellt, indem er niobige Säure in einem Porzellanrohre zum starken Glühen brachte und darüber so lange Wasserstoffgas leitete als noch Gewichtsverlust stattfand.

Hierbei verwandelte sich die niobige Säure in ein blauschwarzes Pulver.

100 Theile niobige Säure verloren dabei 5,96 Theile Sauerstoff.

100 Theile blaues Oxyd nahmen beim Glühen an der Luft wieder 6,38 Theile Sauerstoff auf.

Das blaue Oxyd bestand daher aus:

Niobium	82,64
Sauerstoff	11,40
	<hr/>
	94,04

Oder in 100 Theilen:

Niobium	87,98
Sauerstoff	12,12
	<hr/>
	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel NbO, welche giebt:

		Berechnet	Delafontaine
Nb	713,6	87,71	87,88
O	100,0	12,29	12,12
	<hr/>		
	813,6	100,00	100,00

Da 100 Theile blaues Oxyd beim Glühen an der Luft 6,38 Sauerstoff aufnahmen, so besteht die dadurch gebildete Säure aus:

Niobium	87,88
Sauerstoff	18,50
	<hr/>
	106,38.

Oder in 100 Theilen aus:

Niobium	82,61
Sauerstoff	17,39
	<hr/>
	100,00.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 391

Diess ist genau die Zusammensetzung der niobigen Säure ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ), wie sie durch Erhitzen von Niobium an der Luft entsteht, und für welche wir bereits die Zusammensetzung

Niobium	82,64
Sauerstoff	17,36
	100,00.

fanden.

### d. Niobige Säure ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ).

Die niobige Säure findet sich in der Natur, gemengt mit tantaliger und ilmeniger Säure, im Columbite. Sie bildet sich durch Oxydation von Niobium, blauem und braunem Nioboxyd und von Schwefelniobium, sowie durch Zersetzung von weissem niobigen Chlorid durch Wasser.

Die niobige Säure besteht aus

2 Nb =	1427,2	82,64
3 O =	300,0	17,36
	1727,2	100,00.

Durch Erhitzen von Hydrat dargestellt, verglimmt die niobige Säure beim Uebergange in den wasserfreien Zustand. Die so dargestellte Säure bildet graue Stücke mit glatten, stark glänzenden Bruchflächen. Nicht selten geht sie dabei in einen krystallinischen Zustand über und bildet dann weisse Stücke mit krystallinischem Bruche.

Nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen erscheint die niobige Säure als ein weisses Pulver. Dasselbe wird während des Erhitzens gelb und nach der Abkühlung wieder weiss.

Das spec. Gewicht der niobigen Säure ist in Folge ihrer verschiedenen Aggregat-Zustände schwankend.

H. Rose hat in dieser Beziehung zahlreiche Untersuchungen angestellt und fand dabei das spec. Gewicht der amorphen niobigen Säure zu 5,25—5,26.

Das spec. Gewicht der krystallinischen niobigen Säure betrug dagegen nur 4,66—4,76.

Nach meinen Versuchen betrug das spec. Gewicht einer sehr reinen, aus Sulfat dargestellten, pulverförmigen niobigen Säure im ausgekochten Zustande 4,857

## 392 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Eine nach der Formel  $\bar{N}b \bar{N}b_2$  zusammengesetzte, aus Hydrat dargestellte Säure in Stücken mit glattem Bruche, hatte das spec. Gewicht von 5,12.

Marignac fand das spec. Gewicht der niobigen Säure, seiner Niobsäure, nur wenig schwankend und durchschnittlich zu 4,50. Doch muss dazu bemerkt werden, dass die von Marignac untersuchten Säuren mit Säuren des Ilnemiums gemengt waren.

Mit Phosphorsalz giebt die niobige Säure in der innern Flamme ein schön blaues Glas, das auch nach der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

Bei der Zinnprobe entsteht eine blaue Lösung, die blau gefärbt durchs Filter geht und nach der Verdünnung mit Wasser beim Stehen an der Luft nach und nach farblos wird, ohne dabei grün oder braun zu werden.

Durch diese Reaction unterscheidet sich die niobige Säure von der Unterniobsäure und Unterilmensäure.

### e. Unterniobsäure ( $NbO_2$ ).

Unterniobsäure findet sich in der Natur gewöhnlich zusammen mit Tantalsäure, Unterilmensäure und Titansäure im Ferroilmenit, Samarskit, Fergusonit, Aeschynit, Pyrochlor und Euxenit.

Die Unterniobsäure unterscheidet sich von der niobigen Säure besonders dadurch, dass sie ein Kalium-Metallfluorid giebt, welches nach der Formel:  $KFl + NbFl_2 + H$  zusammengesetzt ist, während die niobige Säure ein Fluorid giebt, welches der Formel  $2 KFl + Nb_2Fl_3 + 2H$  entspricht.

In dem Unterniob-Kaliumfluoride verhält sich also das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor des Niobfluorids wie 1 : 2, während im niobigen Kaliumfluoride diese Proportion 2 : 3 ist.

Ausserdem hat die pulverförmige Unterniobsäure ein geringeres spec. Gewicht wie die niobige Säure, nämlich nur 4,45.

Endlich verhält sich die Unterniobsäure auch bei der Zinnprobe eigenthümlich. Dabei entsteht nämlich eine

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 393

blaue Lösung, die gewöhnlich blau gefärbt durchs Filter geht, aber beim Verdünnen mit Wasser und Stehen an der Luft schnell grün wird.

Gegen Phosphorsalz verhält sich die Unterniobsäure wie niobige Säure. Sie giebt nämlich ein blaues Glas, das bei der Abkühlung seine blaue Farbe beibehält.

### f. Niobsäure ( $\text{NbO}_5$ ).

Niobsäure entsteht durch Einwirkung von Wasser auf gelbes Niobchlorid ( $\text{NbCl}_5$ ).

Ueber die Eigenschaften von  $\text{NbO}_5$  ist bis jetzt noch nichts bekannt.

## 4) Niobium und Schwefel.

### a. Schwefelniobium ( $\text{Nb}_7\text{S}_8$ ).

Man erhält diese Verbindung, wenn man niobige Säure in einem Porzellanrohre zum starken Glühen bringt und darüber so lange Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen lässt, als noch Gasentwicklung stattfindet.

Bei dieser Operation wird der Sauerstoff der niobigen Säure nicht durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt, denn es tritt dabei stets freier Schwefel auf. Das Schwefelniobium enthält daher weniger Schwefelatome als die niobige Säure Sauerstoffatome.

Das Schwefelniobium erscheint als ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu niobiger Säure.

Nach H. Rose gaben 100 Theile niobige Säure 108,3—110,9 Theile Schwefelniobium.

100 Schwefelniobium würden im Mittel 91,24 niobige Säure gegeben haben. Da darin 75,40 Niobium enthalten sind, so besteht das Schwefelniobium aus:

Niobium	75,40
Schwefel	24,60
	<hr/>
	100,00.

Bei meinen Versuchen gaben 100 Theile Schwefelniobium 91,66 Theile niobige Säure. Da darin 75,74 Nio-

394 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die  
bium enthalten sind, so würden 100 Schwefelniobium be-  
stehen aus:

Niobium	75,74
Schwefel	24,26
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:  
 $Nb_7S_8$  oder von  $5 NbS + Nb_2S_3$ .

Diese Formeln geben:

	Berechnet	H. Rose	Nach mein. Versuch
7 Nb = 6595,2	75,74	75,40	75,74
8 S = 1600,0	24,26	24,60	24,26
	8195,2	100,00	100,00.

Das Schwefelniobium ist demnach nach dem Typus  
des Magnetkieses =  $Fe_7S_8$  zusammengesetzt.

Das Schwefelniobium verbindet sich nicht mit Schwefel-  
alkalien und bildet keine Schwefelsalze.

Lösungen der Säuren von Niobium in Salzsäure oder  
Flusssäure werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

## 5) Niobium und Chlor.

### a. Niobiges Chlorid ( $Nb_2Cl_3$ ).

Bis jetzt sind die Ansichten über die chemische Con-  
stitution des weissen Niobchlorids noch immer getheilt.  
Marignac betrachtet dasselbe als ein Oxychlorid und  
giebt ihm die Formel  $NbOCl_3$ , während H. Rose dasselbe  
als  $Nb_2Cl_3$  betrachtete.

Noch ist es Niemand gelungen, in dem reinen, schwam-  
migen, weissen Niobchloride Sauerstoff nachzuweisen.

H. Rose erhielt beim Erhitzen desselben in Schwefel-  
wasserstoffgas nur Spuren von Wasser.

Als Deville Dämpfe dieses Chlorids über Magne-  
sium leitete, bildete sich keine Magnesia, sondern blos  
Magnesiumchlorid und eine in Hexaëdern krystallisirte  
metallische Substanz, die offenbar krystallisiertes Niobium  
war. Dieses Metall gab bei der Oxydation weniger Me-  
tallsäure als Marignac's Formel  $Nb_2O_5$  erforderte, was  
auch ganz natürlich ist, da dabei  $Nb_2O_3$  entstand. Um  
aber diese Erscheinung mit Marignac's Theorie in Ein-

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 395

klang zu bringen, wurde die Hypothese aufgestellt, dass jenes Metall kein Niobium, sondern Niobyl = NbO sein solle, eine Ansicht, die lebhaft an Phlogiston und Muriatium erinnert.

Zur Darstellung der Chloride des Niobiums vermische man aus Sulfat dargestellte, pulverförmige niobige Säure mit etwas Kohle und Zucker und erhitze dieses Gemenge in einem verschlossenen Tiegel bis zum Glühen.

Die porösen kohligen Stücke erhitze man in einem Porzellanrohre und leite darüber zuerst Kohlensäure und hierauf, nachdem alle Feuchtigkeit und Luft ausgetrieben sind, Chlorgas.

Dabei setzt sich im kalten Ende des Rohrs ein Gemenge von weissem und gelbem Niobchloride ab.

Dieses Gemenge bringe man in eine kleine Retorte und erhitze dasselbe anfänglich schwach, wobei sich gelbes Niobchlorid verflüchtigt, und hierauf stärker, wobei man schwammiges weisses Chlorid erhält.

Dieses weisse niobige Chlorid wurde von H. Rose und Deville untersucht.

H. Rose erhielt als Mittel von 10 Analysen 48,21 p.C. Chlor; Deville erhielt 48,90 p.C. Chlor.

Nach dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 berechnet würde der Chlorgehalt des weissen Chlorids 48,28 p.C. betragen.

Die Zusammensetzung des weissen niobigen Chlorids entspricht demnach der Formel Nb<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

Diese Formel giebt:

		Berechnet	H. Rose	Deville
2 Nb	1427,20	51,77	51,79	51,10
3 Cl	1329,84	48,23	48,21	48,90
	2757,04	100,00	100,00	100,00

Deville und Troost haben die Dampfdichte des weissen niobigen Chlorids bestimmt und fanden dieselbe bei 440° zu 113,7 und bei 860° zu 114,0.

Die Rechnung giebt, bei der Annahme des Gewichts eines Volumens Niobiumdampf = 114,3, die Dampfdichte des weissen niobigen Chlorids zu 110,4. Nämlich:

### 396 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

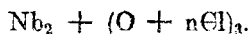
1 Vol. Niobiumdampf	114,3
3 „ Chlorgas	106,5
	220,8
	$\frac{220,8}{2} = 110,4.$

#### b. Niobiges Oxychlorid ( $Nb_2 + (O + nCl)_3$ ).

Das weisse niobige Chlorid stösst in Berührung mit feuchter Luft Dämpfe von Salzsäure aus und verwandelt sich in Oxychlorid.

Dieses unterscheidet sich aber von dem weissen niobigen Chloride dadurch, dass es beim Erhitzen in weissen, asbestartigen Nadeln sublimirt, während das niobige Chlorid eine amorphe schwammige Masse bildet.

Der Chlorgehalt des niobigen Oxychlorids ist schwankend, entspricht aber stets der Formel:



#### c. Gelbes Niobchlorid ( $NbCl_3$ ).

Dieses Chlorid bildet eine gelbe krystallinische Masse. Es schmilzt nach Deville bei  $194^{\circ}$ ; nach H. Rose bei  $212^{\circ}$  und siedet bei  $240^{\circ}$ .

Mit starker Salzsäure bildet das gelbe Chlorid eine klare gelbe Lösung.

Durch Wasser wird es in Salzsäure und Niobsäure ( $NbO_3$ ) zerlegt.

Marignac untersuchte das von Deville dargestellte gelbe Niobchlorid und fand darin 65,243 p.C. Chlor und 34,757 Niobium.

Bei der Annahme, dass das gelbe Niobchlorid nach der Formel  $NbCl_3$  zusammengesetzt sei, berechnet sich das Atomgewicht des Niobiums nach vorstehenden Versuchen zu 708,4. Diese Zahl kommt dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 so nahe, dass man annehmen kann, dass das von Marignac untersuchte gelbe Niobchlorid fast ganz frei von Ilmenium war. Hiernach besteht das gelbe Niobchlorid aus:



## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 397

		Berechnet	Marignac
Nb	713,6	34,923	34,757
3 Cl	1329,8	65,077	65,243
	2043,4	100,000	100,000

Die Dampfdichte des gelben Niobchlorids beträgt nach Deville, bei  $350^{\circ} = 158,0$ .

Die berechnete Dampfdichte ist:

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Niobiumdampf} = 114,3 \\
 6 \text{ „ Chlorgas} = 213,0 \\
 \hline
 \frac{327,3}{2} = 163,6.
 \end{array}$$

Berechnet man die Dampfdichte des gelben Niobchlorids nach Marignac's Ansicht über seine Zusammensetzung, nämlich nach der Formel  $NbCl_5$  und nach der Dampfdichte des Niobiums von 94,0, so erhält man eine Zahl, die nicht mit Deville's Beobachtung übereinstimmt. Denn

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ Vol. Niobiumdampf} = 94 \\
 5 \text{ „ Chlorgas} = 177,5 \\
 \hline
 \frac{271,5}{2} = 135,75.
 \end{array}$$

Die Zahl 135,75 ist aber weit entfernt von Deville's Zahl 158. Es ist dies ein klarer Beweis, dass sowohl das gelbe Niobchlorid, als auch die daraus abgeschiedene Niobsäure nicht nach den Formeln  $Nb_2Cl_5$  und  $Nb_2O_5$  zusammengesetzt sein können, sondern dass ihre Zusammensetzung den Formeln  $NbCl_3$  und  $NbO_3$  entspricht.

### 6) Niobium und Fluor.

Die Hydrate von  $Nb_2O_3$  und  $NbO_2$  lösen sich leicht in Flusssäure.

Beim Eindampfen dieser Lösungen bleibt eine weisse Masse, die beim Erhitzen zuerst Flusssäure verliert und hierauf bei stärkerer Hitze dicke weisse Dämpfe von Niobfluorid ausstösst. Zurück bleibt basisches Oxyfluorid.

Versetzt man eine Lösung obiger Fluoride mit Ammoniak, so werden basische Fluoride niedergeschlagen.

### 398 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Beim Auswaschen derselben mit Wasser verlieren sie Flusssäure, welche wieder einen Theil der gebildeten Niobsäuren löst, wobei sich die Filter verstopfen.

Die Niobsäuren lassen sich daher auf diese Weise nicht vom Fluor trennen.

Hat man daher in krystallisirten Fluoriden das Fluor quantitativ zu bestimmen, so thut man am besten, ihre Lösungen mit abgewogenen Mengen von Chlorcalcium in geringem Ueberschuss zu versetzen und das Fluorcalcium, zusammen mit den Säuren des Niobiums durch überschüssiges Ammoniak zu fällen. Um aber eine Bildung von kohlensaurem Kalk zu verhindern, muss man den Ueberschuss des Ammoniaks vor dem Filtriren wieder durch Essigsäure sättigen.

Eine andere Portion der Fluoride dampfe man mit Schwefelsäure ein und bestimme auf diese Weise ihren Gehalt an Metallsäuren, deren Gewicht von dem Gewichte des Gemenges von Metallsäure und Fluorcalcium abgezogen, das Gewicht des reinen Fluorcalciums hinterlässt.

Die Fluoride des Niobiums verbinden sich leicht mit basischen Fluoriden zu zahlreichen leicht krystallisirenden salzähnlichen Verbindungen, die besonders durch Marignac sorgfältig untersucht wurden.

Eine Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen ist, dass die Salze von  $Nb_2Fl_3$  und von  $NbFl_2$  homöomorph sind und dass sich auch in diesen Verbindungen Niobium und Ilmenium in den verschiedensten Proportionen vertreten können, ohne dass solche Vertretungen einen Einfluss auf die Krystallform ausüben.

Dieser Umstand erlaubt die von Marignac untersuchten Fluorsalze, die alle mehr oder weniger Ilmenium enthielten, den reinen Verbindungen von Niobium oder Ilmenium zu substituiren. Auch lässt sich ihr Gehalt von Niobium und Ilmenium aus den gefundenen Mengen von Basen und Metallsäuren leicht berechnen.

# Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 399

## A. Fluorniobium und Fluorkalium.

### 1) Blättrige Kalium-Niob- und Kalium-Niob-Ilmenfluoride.

Diese Verbindungen haben alle gleiche Form und sind noch ausserdem homöomorph mit  $\text{KFl} + \text{TiFl}_2 + \text{H}$  und  $\text{KFl} + \text{WO}_2\text{Fl} + \text{H}$ .

Aus sauren Lösungen langsam krystallisirt, bilden sich dicke tafelförmige Krystalle. In wenig heissem Wasser gelöst, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei zarter, perlmutterglänzender Blättchen. Nach Ma-rignac sind die Krystalle von  $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$ ;  $\text{R} = (\text{Nb}_{1/2}\text{Il}_{1/2})$  monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination:  $\infty \text{P} \cdot \text{oP} \cdot \infty \text{P} \infty \cdot + \text{P} \infty \cdot + 3 \text{P}$ .

$\infty \text{P} 92^\circ$ ;  $\text{oP} : \infty \text{P} \infty 103^\circ 46'$ ;  $\text{oP} : + \text{P} \infty 51^\circ 26'$ .

Bei  $\text{KFl} + \text{TiFl}_2 + \text{H}$  ist  $\infty \text{P} 91^\circ 6'$ ;  $\text{oP} : + \text{P} \infty 51^\circ 19'$ .

Bei  $\text{KFl} + \text{WO}_2\text{Fl} + \text{H}$  ist  $\infty \text{P} 90^\circ 41'$ ;  $\text{oP} : + \text{P} \infty 51^\circ 20'$ .

#### a. Niobiges Kaliumfluorid, $(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H})$ .

Diese aus reiner niobiger Säure, welche aus Columbit von Bodenmais abgeschieden worden war, dargestellte Verbindung gab:

Niobige Säure	44,780	=	87,002	Niobium.
Kalium	25,875			
Fluor	30,335			
Wasser	6,500.			

Die Verbindung bestand daher aus:



Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Nach m. Vers.
2 Nb	1427,2	37,57	37,002
2 K	977,6	25,74	25,375
5 Fl	1169,0	30,77	30,335
2 H	225,0	5,92	6,500
	3798,8	100,00	100,000

## 400 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

b) Unterniobiges Kaliumfluorid. ( $\text{KFl} + \text{NbFl}_2 + \text{H}$ ).

Dasselbe wurde aus reiner Unterniobsäure ( $\text{NbO}_2$ ) dargestellt, die aus Ferroilmenit von Haddam bereitet worden war.

Bei der Analyse wurden erhalten:

Unterniobsäure	44,35 = 35,48	Niobium
Schwefelsaures Natron	55,25 = 24,80	Kalium
Fluor	85,00	
Wasser	6,00	

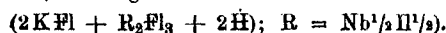
Die Verbindung war daher nach der Formel



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Nach m. Vers.
1 Nb	713,6	35,89	35,48
1 K	488,8	24,24	24,80
3 Fl	701,4	34,80	35,00
2 H	112,5	5,57	6,00
	2016,3	100,00	101,28

c) Blättriges Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Dies ist die von Marignac als blättriges oder normales Fluorkalium-Nioboxyfluorid ( $2\text{KFl} + \text{NbOFl}_3 + 2\text{H}$ ) bezeichnete Verbindung.

Marignac erhielt:

Metallsäure	44,86
Schwefelsaures Kali	57,82 mit 25,92 Kalium
Fluor	31,72
Wasser	5,87.

Nach Kalium berechnet würde das At.-Gw. der Metallsäure 1673,0 betragen, und da darin 3 At. Sauerstoff und 2 At. Metall enthalten sind, so beträgt das At.-Gw. des Metalls  $\left(\frac{1673,0 - 300}{2}\right) = 686,5$ . Ein solches Metallgemisch besteht aber aus nahe gleiche Atomen Niobium und Ilmenium, denn  $\left(\frac{713,6 + 654}{2}\right) = 684,15$ .

Das von Marignac untersuchte blättrige Fluorid ist

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 401

daher nach der Formel  $2\text{KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H}$  zusammengesetzt; denn diese Formel giebt:

		Berechnet.	Marnignac.
$2(\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2})$	1368,3	36,58	36,10
2 K	977,6	26,14	25,92
5 Fl	1169,0	31,25	31,72
2 H	225,0	6,03	5,87
	3739,7	100,00	99,61.

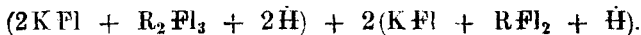
d. Blättriges Kalium-Niob-Ilmenfluorid mit den Fluoriden  $\text{R}_2\text{Fl}_3$  und  $\text{RFl}_2$ .  $\text{R} = (\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2})$ .

Dieses blättrige Fluorid wurde mit der Metallsäure aus dem Schuchardt'schen Mineralpulver erhalten.

Die Analyse gab:

Metallsäuren	44,50 mit 35,49 Metall
Schwefelsaures Kali	55,50 mit 24,91 Kalium
Fluor	33,60
Wasser	6,00.

Es wurde bereits nachgewiesen, dass das in diesem Fluoride enthaltene Metallfluorid nach der Formel  $\text{R}_4\text{Fl}_7 = (\text{R}_2\text{Fl}_3 + 2\text{RFl}_2)$  zusammengesetzt war und dass R aus  $(\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2})$  bestand. Die Formel dieser Verbindung ist daher:



Diese Formel giebt:

$4(\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2})$	2759,6	35,68	35,49
4 K	1955,2	25,27	24,91
11 Fl	2571,8	33,24	33,60
4 H	450,0	5,81	6,00
	7736,6	100,00	100,00

### 2) Saures niobiges Kaliumfluorid.

a.  $(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{HFl})$ .

Löst man blättriges niobiges Kaliumfluorid  $(2\text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2\text{H})$  in Flusssäure auf und verdampft man dann bis zur Krystallisation, so wird das Wasser der ursprünglichen Verbindung durch Flusssäure verdrängt und es

## 402 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

bildet sich saures niobiges Kaliumfluorid, welches in kleinen warzenförmig verwachsenen Prismen krystallisirt.

100 Theile dieses sauren Fluorids verloren beim Erhitzen im verschlossenen Tiegel, bei einer Temperatur, welche Glühhitze noch nicht erreichte, 12,50 p.C. Flusssäure.

Die Verbindung bestand daher aus  $2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{HFl}$ . Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 =$	3573,8	87,89
$2 \text{HFl} =$	492,6	12,11
	<hr/>	<hr/>
	4066,4	100,00
	100,00	100,00

Auf gleiche Weise dargestellt erhielt auch Marignac ein Salz, dessen äussere Beschaffenheit ganz gleich war mit der von mir dargestellten Verbindung. Es bildete nämlich ebenfalls kleine warzenförmig verwachsene Prismen des rhombischen Systems, deren scharfe Seitenkanten gewöhnlich abgestumpft waren. An den Enden waren die Prismen durch eine, auf die scharfen Prismenkanten aufgesetzte Zuschärfung begrenzt.  $\infty \text{P } 112^\circ 30'$ ;  $\bar{\text{P}} \infty 120^\circ 30'$ .

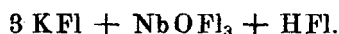
Sehr auffallend ist es aber, dass Marignac angiebt, dass diese Verbindung, die in seiner Theorie der chemischen Constitution der Niobverbindungen eine so grosse Rolle spielt, beim Erhitzen mit Bleioxyd nicht den geringsten Verlust erlitten habe und daher aus  $2 \text{KFl} + \text{NbFl}_5$  bestehe.

Diese Angabe steht sowohl mit meinen, als auch mit Marignac's eignen Versuchen im Widerspruch. Nach meinem eben angeführten Versuche entwickelt diese Verbindung beim Erhitzen 12,5 p.C. Flusssäure. Marignac dagegen fand, dass diese, angeblich keine Flusssäure enthaltende Verbindung beim Erhitzen mit Magnesium oder Natrium heftig explodirte. Diese Explosionen wurden doch offenbar durch den frei werdenden Wasserstoff der darin enthaltenen Flusssäure bewirkt.

Ausserdem hat Marignac auch eine andere Verbindung beobachtet, das nadelförmige Kalium-Niobfluorid, in

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 403

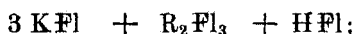
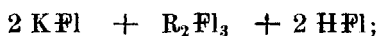
welcher derselbe gleichzeitig Oxyfluorid und freie Flusssäure annimmt und der er folgende Formel giebt:



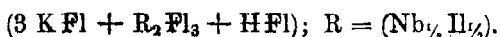
Hier könnte man billig fragen: Woher kommt es denn, dass die Flusssäure nicht auch diesem Oxyfluoride den Sauerstoff entzog? Endlich gelang es Marignac nicht, das blättrige niobige Ammoniumfluorid durch Auflösen in Flusssäure in eine dem Kalium-Niobfluoride ( $2 \text{ KFl} + \text{NbFl}_3$ ) analoge Verbindung überzuführen. Es bildeten sich dabei zwar ebenfalls kleine warzenförmig verwachsene Prismen. Sie bestanden aber nach Marignac aus: ( $2 \text{ AmFl} + \text{NbFl}_3$ ) + ( $\text{AmFl} + \text{NbOFl}_3$ ).

In diesem Falle wäre also nur die Hälfte des Oxyfluorids durch die Flusssäure in Fluorid umgewandelt worden und man könnte wieder fragen: Weshalb wurde nur das halbe und nicht das ganze Oxyfluorid in Fluorid umgewandelt?

Meiner Ansicht nach sind alle drei eben angeführte Verbindungen weder ganze noch halbe Oxyfluoride, sondern saure Salze mit den Formeln:



### 3) Nadelförmiges Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Diese von Marignac als nadelförmiges Kalium-Niobfluorid bezeichnete Verbindung scheidet sich in langen Prismen aus Lösungen ab, welche überschüssiges Fluorkalium und freie Flusssäure enthalten. Die Krystalle sind monoklinoëdrisch und homöomorph mit dem sauren Kalium-Zinnfluoride ( $3 \text{ KFl} + 2 \text{ SnFl} + \text{HFl}$ ). Die Abmessungen ergaben:

#### 404 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

(3 KFl + R <sub>2</sub> Fl <sub>3</sub> + HFl)	(3 KFl + 2 SnFl <sub>2</sub> + HFl).
∞ P : ∞ P 115° 50'	115° 52'
vordere Seitenkante von — P 138° 50'	139° 15'
" " " + P 136° 34'	136° 48'
oP : ∞ P 92° 55'	93° 40'

Marignac erhielt bei der Analyse:

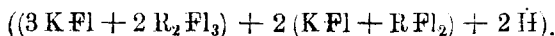
Metallsäure 39,90
Schwefelsaures Kali 72,29 mit 32,41 Kalium
Fluor 37,80.

Hiernach beträgt das Atomgewicht der Metallsäure, nach Kalium berechnet, 1669,5. Das Atomgewicht des Metalls ist daher  $\left(\frac{1669,5-300}{2}\right) = 684,75$ ; also  $(\text{Nb}_{1/2}\text{Il}_{1/2}) = 684,15$ .

Die Zusammensetzung des nadelförmigen Fluorids entspricht demnach der Formel  $3 \text{ KFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3 + \text{HFl}$ . Diese Formel giebt:

2 (Nb <sub>1/2</sub> Il <sub>1/2</sub> )	1368,2	30,44	30,27
3 K	1466,4	32,74	32,41
7 Fl	1636,6	36,50	37,80
1 H	12,5	0,28	0,28
	4483,7	100,00	100,76.

#### 4. Hexagonales Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



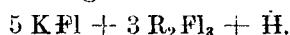
Als hexagonales Kalium-Niobfluorid beschrieb Marignac eine Verbindung, die sich aus einer Mutterlauge abgesetzt hatte, aus der zuvor blättriges Kalium-Niobfluorid herauskrystallisiert war, und in welcher noch überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthalten waren.

Die Krystalle bildeten gleichwinklige sechseckige Prismen mit der geraden Endfläche.

Marignac bezeichnete die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der Formel:



Diese Formel entspricht nach meiner Anschauung folgender Zusammensetzung:





## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 405

Aber weder die eine noch die andere Formel kann richtig sein. Marignac erhielt nämlich:

Metallsäuren	48,59
Schwefelsaures Kali	58,40 = 23,91 Kalium
Fluor	31,84
Wasser	2,00.

Da 23,91 Kalium 11,46 Fluor entsprechen, so bleiben 20,38 Fluor für die Metallfluoride, oder 8,71 Sauerstoff und 39,78 Metall für die Metallsäuren. Marignac würde also aus 100 Theilen Fluorid erhalten haben:

Metall	39,78
Kalium	23,91
Fluor	31,84
Wasser	2,00
	<hr/>
	97,53.

Hier hat also ein Verlust von 2,47 p.C. stattgefunden, der offenbar aus Fluor bestand. Rechnet man diese 2,47 p.C. zu obigen 31,84 p.C., so würde der Fluorgehalt der Verbindung 34,31 p.C. betragen haben.

Durch diesen höheren Fluorgehalt wird die Zusammensetzung des hexagonalen Fluorids wesentlich modificirt.

Diese Verbindung würde dann gegeben haben:

Metallsäuren	48,59
Kalium	23,91
Fluor	34,31
Wasser	2,00.

Da 23,91 Kalium 11,46 Fluor entsprechen, so bleiben 22,88 Fluor für die Metallfluoride oder 9,77 Sauerstoff und 38,82 Metall für die Metallsäuren.

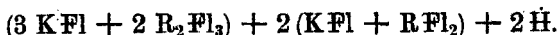
Das Atomgewicht des Metalls findet sich nach 5 At. Kalium und 6 At. Metallsäure berechnet zu 3968,0, und diese Zahl entspricht einer Verbindung von 5 At. Ilmenium und 1 At. Niobium, denn  $(5.654,5 + 713,6) = 3968,1$ .

Marignac würde also nach der Correctur für Fluor gefunden haben:

(Nb <sub>1/2</sub> , Il <sub>1/2</sub> )	38,82
Kalium	23,91
Fluor	34,31
Wasser	2,00.

## 406 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

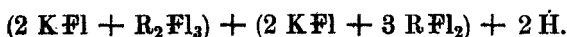
Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



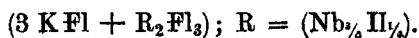
Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
6 (Nb $\frac{1}{2}$ Il $\frac{1}{2}$ ) =	3986,1	38,82
5 K =	2444,0	23,91
15 Fl =	3507,0	34,81
2 H =	225,0	2,00
	<hr/>	<hr/>
	10062,1	99,04

Gleiche Form und sehr ähnliche Zusammensetzung hatte auch das von mir bereits vorstehend beschriebene, aus der Mutterlauge der aus dem Schuchardt'schen Mineralpulver bereiteten Fluoride erhaltene hexagonale Kalium-Niob-Ilmenfluorid mit der Formel:



### 5) Würfliches Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Marignac erhielt diese Verbindung, indem er zu einer Lösung von blättrigem Kalium-Niob-Ilmenfluorid überschüssiges Fluorkalium setzte und krystallisiren liess.

Dabei entstanden würfelförmige Krystalle mit den Winkeln  $90^\circ$  und  $90^\circ 30'$ . Aus optischen Versuchen ergab sich aber, dass diese Krystalle weder dem regulären noch dem quadratischen Systeme angehörten und daher wahrscheinlich rhombisch waren, mit der Combination  $\infty$  P. oP.

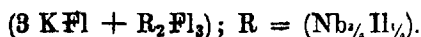
Bei der Analyse erhielt Marignac:

Metallsäuren	39,4
Schwefelsaures Kali	76,1 = 34,14 Kalium
Fluor	32,49.

Berechnen wir das Atomgewicht des Metalls nach 3 At. Kalium und 2 At. Metall, so finden wir die Zahl 697,75 und diese entspricht einem Gemenge von 3 At. Niobium und 1 At. Ilmenium, denn  $\left(\frac{3.713,6 + 654,5}{4}\right) = 698,9$ .

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 407

Die Zusammensetzung des würfelförmigen Kalium-Niob-Ilmenfluorids entspricht der Formel



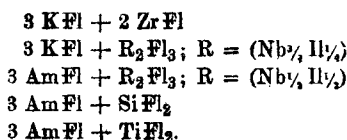
Diese Formel giebt:

2 (Nb $\frac{1}{2}$ , Il $\frac{1}{2}$ ) =	1397,6	32,76	32,49
3 K =	1466,4	34,37	34,16
6 Fl =	1402,8	32,87	32,49
	4267,0	100,00	99,14,

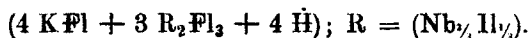
Interessant ist die Aehnlichkeit der Form des würfelförmigen Kalium-Niob-Ilmenfluorids mit den Verbindungen von Fluorammonium mit Fluorsilicium und Fluortitan, sowie von Fluorkalium mit Fluorzirconium.

Alle diese Doppelfluoride besitzen eine dem Würfel sehr nahe kommende Form; ihre Zusammensetzung ist aber nur insofern eine ähnliche, als sie alle je drei Atome Fluorkalium oder Fluorammonium enthalten.

Homöomorph sind nämlich:



### 6) Triklinoëdrisches Kalium-Niob-Ilmenfluorid.



Diese Verbindung krystallisirte nach Marignac aus der Mutterlauge der Kalium-Metallfluoride, wenn dieselbe viel überschüssiges Metallfluorid und freie Flusssäure enthielt.

Sie bildete rechteckige Prismen, meist ohne alle Abänderungen, doch erschienen manchmal auf 2 Ecken kleine dreieckige Flächen. Genaue Messungen konnten nicht ausgeführt werden; doch hält Marignac diese Krystalle für triklinoëdrisch.

## 408 Hermann. Fortgesetzte Untersuchungen über die

Marignac erhielt:

Metallsäuren	52,28	mit	43,0	Metall
Schwefelsaures Kali	45,25	„	20,29	Kalium
Fluor	31,40			
Wasser	4,70.			

Atomgewicht des Metalls  $690,6 = (\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}})$ .

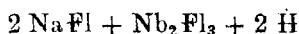
Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $4 \text{KFl} + 3 \text{R}_2\text{Fl}_3 + 4 \text{H}$ ; dieselbe giebt:

	Berechnet	Marignac
$6 (\text{Nb}_{\frac{1}{2}}, \text{Il}_{\frac{1}{2}}) =$	4163,4	43,33
$4 \text{K} =$	1955,2	20,34
$13 \text{Fl} =$	3039,4	31,65
$4 \text{H} =$	450,0	4,68
	<hr/>	<hr/>
	9608,0	100,00
		99,39.

### B. Fluorniohium und Fluornatrium.

Bei der Verbindung von Niobfluoriden mit Fluornatrium entstehen keine deutlichen Krystalle, sondern nur krystallinische Rinden.

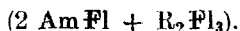
Doch scheinen zwei Verbindungen zu existiren, die ganz ähnlich den blättrigen Kalium-Niobfluoriden zusammengesetzt sind und den Formeln:



entsprechen.

### C. Fluorniohium und Ammoniumfluorid.

#### 1) Blättriges Ammonium-Niobium-Ilmenfluorid.



Das blättrige Ammonium-Niob-Ilmenfluorid krystallisiert in rechtwinkligen Tafeln des quadratischen Systems, in der Combination:  $\infty \text{P. oP. P}$ ;  $\text{oP} : \text{P} 112^\circ 35'$ .

Es ist homöomorph mit dem Fluorammonium-Wolfram-Oxyfluoride =  $2 \text{AmFl} + \text{WO}_2\text{Fl}$ , mit  $\text{oP} : \text{P} = 112^\circ 20'$ .

Marignac bezeichnete das Fluorammonium-Niob-Ilmenfluorid mit der Formel  $2 \text{AmFl} + \text{NbOFl}_3$  und erhielt bei der Analyse:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 409

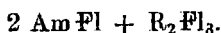
Metallsäuren	55,15
Ammonium	14,92
Fluor	39,55.

Das Atomgewicht der Metallsäure beträgt demnach 681,7 und entspricht einem Gemenge von  $(\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2}) = 684,1$ .

Danach sind in 55 Metallsäure 45,81 Metall enthalten. Marignac würde demnach erhalten haben:

$(\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2})$	45,81
Ammonium	14,92
Fluor	39,55
	100,28.

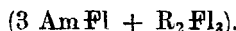
Diese Zusammensetzung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
$2 (\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2}) =$	1368,1	45,81
$2 (\text{NH}_4) =$	450,0	15,06
$5 \text{ Fl} =$	1169,1	39,13
	2987,1	100,00
		100,28.

### 2) Würfliges Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.



Nach Marignac bildet das Salz optisch einaxige, reguläre Krystalle der Combination  $\infty O \infty O$ , mit der Formel:  $3 \text{ AmFl} + \text{NbOFl}_3$ .

Die Analyse gab:

Metallsäuren	48,23
Ammonium	19,63
Fluor	41,01.

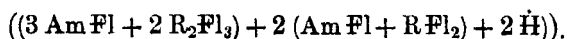
Atomgewicht des Metalls  $679,2 = (\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2}) = 678,2$ .

Die Verbindung bestand daher aus:  $3 \text{ AmFl} + \text{R}_2\text{Fl}_3$ .

Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
$2 (\text{Nb}_{1/2} \text{Il}_{1/2}) =$	1356,4	39,19
$3 (\text{NH}_4) =$	675,0	19,97
$6 \text{ Fl} =$	1402,8	40,84
	3434,2	100,00
		100,15.

## 3) Hexagonales Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.

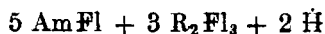


Diese Verbindung entsteht bei Ueberschuss von Metallfluorid und bei gleichzeitiger Gegenwart von  $\text{R}_2\text{Fl}_3$  und  $\text{RFl}_2$ . Wie das entsprechende hexagonale Kalium-Niob-Ilmenfluorid bildet sie hexagonale Prismen mit der geraden Endfläche. Auch finden sich Krystalle, die an den Enden durch eine stumpfe, auf die Kanten des Prismas aufgesetzte sechsfächige Pyramide begrenzt sind. Die Krystalle sind einaxig doppelbrechend.

Marignac giebt dieser Verbindung die Formel



welche der Formel



entsprechen würde.

Diese Formeln stimmen aber nicht mit Marignac's Analyse überein; auch sind sie abweichend von der Zusammensetzung des hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluorids.

Marignac fand nämlich:

Metallsäuren	57,00
Ammonium	12,34
Fluor	38,80
Wasser	2,96.

Nach Ammonium berechnet, würde das Atomgewicht der Metallsäuren 1732,1 betragen, und das Aequivalent derselben von Fluor wäre für 57,0 Metallsäuren 23,08 Fluor. Das Aequivalent für 12,34 Ammoniak an Fluor ist 12,82. Nach obigen Formeln könnten daher 100 Theile hexagonales Ammonium-Niob-Ilmenfluorid nur 35,90 Fluor enthalten, während Marignac 38,80 Fluor fand.

Nach meiner Ansicht ist das hexagonale Ammonium-Niob-Ilmenfluorid analog dem hexagonalen Kalium-Niob-Ilmenfluoride zusammengesetzt und zwar nach der Formel:  $3 \text{ AmFl} + 2 \text{ R}_2\text{Fl}_3 + 2 (\text{ AmFl} + \text{ RFl}_2) + 2 \text{ H}$ .

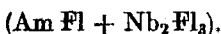
Diese Formel giebt:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 411

	Berechnet	Marignac
6 (Nb $\frac{1}{2}$ , Il $\frac{1}{2}$ ) = 4196,0	46,37	47,18
5 (NH $_4$ ) = 1125,0	12,42	12,34
15 Fl = 3507,0	38,78	38,80
2 H = 225,0	2,48	2,96
9053,0	100,00	101,23.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch besonders darauf aufmerksam machen, dass Marignac stets in den Fällen, wo er Verbindungen vor sich hatte, welche NbFl $_2$  enthielten, mit seiner Theorie der chemischen Constitution der Niobfluoride in Collision kommt. Die von ihm aufgestellten Formeln stimmen dann in Betreff des Fluorgehaltes nicht mehr mit seinen Analysen überein, wie dies bereits bei dem hexagonalen Kalium-Niobfluoride nachgewiesen wurde und wie wir dies hier wieder bei dem hexagonalen Ammonium-Niobfluoride fanden. Es ist dies abermals ein von Marignac selbst gelieferter Beweis für die Unhaltbarkeit seiner Ansichten über die chemische Constitution der Niobfluoride und ihres hypothetischen Oxyfluorids.

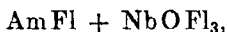
### 4) Rectanguläres Ammonium-Niobfluorid.



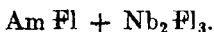
Dieses Salz bildete sich aus der Mutterlauge des vorstehenden, in welcher Niobfluorid in grossem Ueberschusse enthalten war.

Das Salz bildete rectanguläre Prismen, an den Enden durch eine vierflächige Vertiefung begrenzt. Diese Prismen waren daher Zwillinge, deren Form sich nicht genauer bestimmen liess.

Marignac giebt dieser Verbindung die Formel



entsprechend der Formel



Bei der Analyse wurden erhalten:

Metallsäure	65,70
Ammonium	8,50
Fluor	37,26.

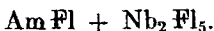
412 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Nach Ammonium berechnet beträgt das Atomgewicht der Metallsäure 1739,1 und das Atomgewicht des Metalls  $\left(\frac{1739,1-300}{2}\right) = 719,5$ . Das in dieser Verbindung enthaltene Metall bestand daher aus Niobium, dessen Atomgewicht von 713,6 nur wenig von der Zahl 719,5 abweicht.

Da in 65,70 niobiger Säure 54,37 Niobium enthalten sind, so bestand die Verbindung aus:

Niobium	54,37
Ammonium	8,50
Fluor	37,26
	100,13.

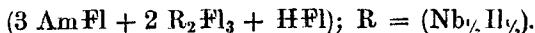
Eine solche Verbindung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
2 Nb =	1427,2	55,17
1 (NH <sub>4</sub> ) =	225,0	8,69
4 Fl =	035,2	37,26
	2587,4	100,00
		100,13.

5) Saures Ammonium-Niob-Ilmenfluorid.



Marignac sagt, dass es ihm nicht gelungen sei, das blättrige Fluorammonium-Nioboxyfluorid in eine dem Fluorkalium-Niobfluoride entsprechende Verbindung vollständig umzuwandeln.

Löse man das blättrige Fluorammonium-Nioboxyfluorid in überschüssiger Flusssäure, so erhalte man beim Erkalten Krystallwarzen, gebildet durch kleine, feine, kurze Prismen von 90°—91°, die an den Enden durch eine nicht näher bestimmbare Pyramide begrenzt waren.

Marignac giebt dieser Verbindung die Formel:



Marignac erhielt nämlich:

Metallsäuren	57,39
Ammonium	11,56
Fluor	42,97.



## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 413

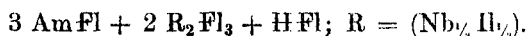
Atomgewicht der Metallsäuren nach Ammonium = 1675,5.

Das Atomgewicht des Metalls ist daher  $\left(\frac{1675,5-700}{2}\right) = 687,7$  oder  $= (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}}) = 684,1$ .

Die Verbindung bestand daher aus:

(Nb <sub>½</sub> Il <sub>½</sub> )	47,12
Ammonium	11,56
Fluor	42,95
	101,63.

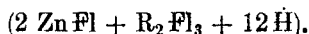
Eine solche Verbindung kann als saures Ammonium-Niob-Ilmenfluorid betrachtet werden, mit der Formel



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Marignac
4 (Nb <sub>½</sub> Il <sub>½</sub> ) =	2736,6	47,12
3 (N H <sub>4</sub> ) =	675,0	11,56
10 Fl =	2388,0	40,57
1 H =	12,5	0,22
	5762,1	101,63.

### D. Fluorniohium und Fluorzink.



Fluorzink verbindet sich mit R<sub>2</sub>Fl<sub>3</sub> und bildet nach Marignac hexagonale Krystalle, die aus der Combination eines Prismas mit einem auf die Seitenkanten des Prismas aufgesetzten Rhomboëder bestehen. Die Krystalle sind bald kurz und dick und einem Rhombendodekaëder ähnlich, bald lang, dünn und nadelförmig. R : R 127° 6'; R : ∞ P<sub>2</sub> 116° 25'.

Diese Winkel sind fast dieselben wie die der Krystalle der Verbindungen von Fluorzink mit Silicium-, Zinn- und Titan-Fluorid.

Als Zusammensetzung des Fluorzink-Niobfluorids gab Marignac die Formel: ZnFl + NbOFl<sub>3</sub> + 6 H; oder nach meiner Ansicht = 2 ZnFl + R<sub>2</sub>Fl<sub>3</sub> + 12 H; R = (Nb<sub>½</sub> Il<sub>½</sub>).

## 414 Hermann. Fortgesetzte Untersuchungen über die

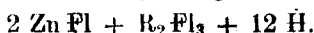
Marignac erhielt:

Metallsäuren	35,64
Zinkoxyd	21,82 = 17,51 Zn.
Fluor	25,10
Wasser	28,53.

Nach Zinkoxyd berechnet beträgt das Atomgew. der Metallsäuren 1655,6 und das des Metalls  $\left(\frac{1655,6-300}{2}\right) = 647,8 = (\text{Nb}_{1/2}, \text{Ib}_{1/2}) = 674,3$ . Es wurden daher erhalten:

(Nb <sub>1/2</sub> , Ib <sub>1/2</sub> )	29,19
Zink	17,51
Fluor	25,10
Wasser	28,53
	<hr/>
	100,33.

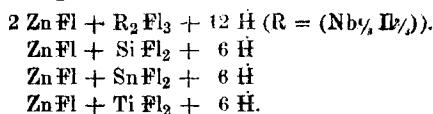
Eine solche Verbindung entspricht der Formel



Diese Formel giebt:

		Ber.	
2 (Nb <sub>1/2</sub> , Ib <sub>1/2</sub> )	1348,60	28,95	29,19
2 Zn	813,18	17,44	17,51
5 Fl	1169,00	25,08	25,10
12 H	1330,00	28,53	28,53
	<hr/>		
	4680,78	100,00	100,33.

Homöomorph sind:



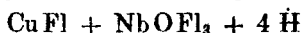
### E. Fluorkupfer und Niobfluorid.



Nach Marignac verbindet sich Kupferfluorid mit Niobfluorid zu einem leicht löslichen Salze, das nur aus einer syrupdicken Lösung krystallisirt. Die Krystalle sind schön blau und stark glänzend. Sie sind monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination  $\infty \text{P} + \text{P} - \text{P} \cdot \text{oP}$ . ( $\infty \text{P} \infty$ ), mit vorwaltenden Hemipyramiden.  $\infty \text{P} 106^\circ 50'$ ;  $\text{oP} : - \text{P} 120^\circ 20'$ ;  $- \text{P} : - \text{P} 136^\circ 30'$ ;  $+ \text{P} : + \text{P} 126^\circ 40'$  (Vordere Endkanten).

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 415

Marignac gab der Verbindung die Formel



und erhielt:

Metallsäuren	38,90
Kupferoxyd	23,10 = 18,44 Cu
Fluor	27,90
Wasser	21,14.

Nach Kupferoxyd berechnet beträgt das Atomgewicht des Metalls  $684,7 = (\text{Nb}_{\frac{1}{2}} \text{Il}_{\frac{1}{2}}) = 684,1$ .

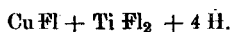
Die Verbindung ist daher nach der Formel



zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

	Berechnet Marignac	
2 (Nb <sub>½</sub> Il <sub>½</sub> ) =	1368,3	32,37    31,91
2 Cu =	791,4	18,71    18,44
5 Fl =	1169,0	27,64    27,90
8 H =	900,0	21,28    21,14
	4228,7	100,00    99,89.

Das Fluorkupfer-Niob-Ilmenfluorid ist homöomorph mit:



### 8) Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Basen.

#### A. Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Kali.

##### a. Verbindungen der niobigen Säure mit Kali.

Ueber die Verbindungen der niobigen Säure mit Kali hat Marignac ebenfalls ausführliche Untersuchungen an- gestellt, die sich noch besonders dadurch auszeichnen, dass es Marignac gelang, durch langsames Verdunsten der Lösungen im leeren Raume deutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten, die früher weder von H. Rose noch von mir dargestellt werden konnten, da wir die Lösungen des niobigsauren Kalis theils durch Alkohol niederschlugen, theils durch rasches Verdunsten an der Luft concentrirten. Dabei bildeten sich keine Krystalle, sondern nur krystall- nische Salzmassen.

## 416 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Marignac beschrieb vier verschiedene Verbindungen der niobigen Säure mit Kali, nämlich:

	Atomgewicht des Metalls
1) $\dot{K}_8 (Nb_2O_5)_7 + 32 H$	686 = $(Nb_{1/2} Il_{1/2})$
2) $\dot{K}_4 (Nb_2O_5)_3 + 16 H$	684 = $(Nb_{1/2} Il_{1/2})$
3) $\dot{K}_3 (Nb_2O_5)_2 + 13 H$	710 = $(Nb)$
4) $\dot{K} (Nb_2O_5)_3 + 5 H$	690 = $(Nb_{1/2} Il_{1/2})$ .

Da nun Marignac's  $Nb_2O_5$  identisch ist meinem  $Nb_2O_3$ , da sich ausserdem bei der Berechnung der Marignac'schen Analysen ergab, dass die angebliche Niobensäure in den meisten Fällen aus einem Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure bestand, so unterliegen vorstehende Formeln folgenden Abänderungen:

- 1)  $\dot{K}_8 \ddot{R}_7 + 32 H$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{N}b_{1/2} \ddot{I}l_{1/2})$
- 2)  $\dot{K}_4 \ddot{R}_3 + 16 H$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{N}b_{1/2} \ddot{I}l_{1/2})$
- 3)  $\dot{K}_3 \ddot{R}_2 + 18 H$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{N}b)$
- 4)  $\dot{K} \ddot{R}_3 + 5 H$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{N}b_{1/2} \ddot{I}l_{1/2})$ .

Da aber  $\ddot{N}b$  und  $\ddot{I}l$  isomorph sind, so können sie sich auch gegenseitig in den verschiedensten Verhältnissen vertreten, ohne dass dies einen Einfluss auf die Form von gleich proportionirten Verbindungen ausübt. Die Krystallform obiger Salze wird also dieselbe bleiben, mag nun  $\ddot{R}$  aus  $\ddot{N}b$  oder aus  $\ddot{I}l$ , oder aus einem Gemenge beider Säuren bestehen.

- 1)  $\dot{K}_8 \ddot{R}_7 + 32 H$ ;  $\ddot{R} = (\ddot{N}b_{1/2} \ddot{I}l_{1/2})$ .

Diese Verbindung entsteht durch Lösen von  $K_4 \ddot{R}_3 + 16 H$  in Wasser und langsames Verdunsten. Dabei bilden sich Krystalle, die andere Form und andere Zusammensetzung hatten, als  $\dot{K}_4 \ddot{R}_3 + 16 H$ .

Diese Krystalle bestanden aus rhombischen Pyramiden mit abgestumpften Ecken. Sie zeigten also die Flächen: P.  $\infty P$ .  $\infty \dot{P}$ .  $\infty \ddot{P}$ .  $\infty \ddot{P}$ .  $\infty P$ : P  $134^\circ 40'$ ; P 118 (brachydiag.);  $120^\circ 40'$  (makrodiag.).

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 417

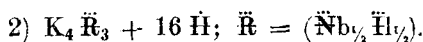
Als Zusammensetzung wurde gefunder

Metallsäuren	58,75
Kali	23,47
Wasser	17,35
	99,17.

Atomgewicht des Metalls 681,1 = (Nb $\frac{1}{2}$  Il $\frac{1}{2}$ ).

Die Verbindung bestand daher aus

	Berechnet	Marignac
7 (Nb $\frac{1}{2}$ Il $\frac{1}{2}$ ) =	11755,8	58,59
8 K =	4710,4	23,47
32 H =	3600,0	17,35
	20066,2	100,00
		99,17.



Dieses Salz bildete sich durch Schmelzen der Metallsäuren mit ihrem zwei bis dreifachen Gewichte kohlen-saurem Kali, Lösen in Wasser und langsamen Verdunsten der concentrirten Lösung im leeren Raume. Dabei ent-standen dicke monoklinoëdrische Krystalle der Combination



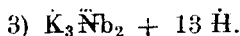
$\infty P$  109° 20'; oP:  $\infty P$  94° 30'; oP: (2 P  $\infty$ ) 132° 10'.

Als Zusammensetzung wurde gefunden:

Metallsäuren	53,88
Kali	25,32
Wasser	19,20
	9,40.

Das nach Kali berechnete Atomgewicht des Metalls betrug 685,2. Das Salz bestand daher aus:

	Berechnet	Marignac
3 (Nb $\frac{1}{2}$ Il $\frac{1}{2}$ ) 5004,0	54,44	53,88
4 K 2355,2	25,71	25,32
16 H 1800,0	19,85	19,20
	9159,2	100,00
		98,46.



Dieses Salz erhielt Marignac, als er zu einer Lösung der vorstehenden Salze einen Ueberschuss von Kalihydrat setzte und langsam im leeren Raume verdunsten liess.

418 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Dabei entstanden monoklinoëdrische Krystalle der Combination  $\infty P. oP. P \infty$ . — P.

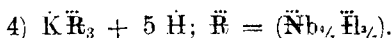
$\infty P 91^{\circ} 20'$ ; — P  $80^{\circ} 56'$ ; oP:  $\infty P 128^{\circ} 50'$ ;  $\infty P$ : — P  $57^{\circ} 50'$ .

Als Zusammensetzung wurde gefunden:

Metallsäuren	51,06
Kali	26,22
Wasser	22,25
	99,53.

Da sich das nach Kali berechnete Atomgewicht des Metalls zu 710,5 ergibt, welche Zahl dem Atomgewicht des Niobiums von 713,6 sehr nahe kommt, so kann man annehmen, dass in dieser Verbindung reine niobige Säure enthalten war. Das Salz besteht daher aus:

	Berechnet	Marignac
2 $\ddot{N}b$ 3454,4	51,69	51,06
3 K 1766,4	26,43	26,22
13 H 1462,5	21,88	22,25
6683,3	100,00	99,53.



Diese Verbindung bildete sich beim Kochen einer Lösung von  $2 K Fl + R_2 Fl_3 + 2 H$  mit überschüssigem zweifach kohlen-saurem Kali. Dabei wurde fast die ganze Menge der Metallsäure in der Form eines pulverförmigen sauren Kalisalzes ausgefällt, welches fast unlöslich in Wasser ist.

Bei  $100^{\circ}$  getrocknet, hatte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

Metallsäuren	80,61
Kali	9,88
Wasser	8,95
	99,44.

Atomgewicht des Metalls  $690,5 = (Nb_{\frac{1}{2}}, Ii_{\frac{1}{2}}) = 689,7$ .

Die Verbindung bestand demnach aus:

	Berechnet	Marignac
3 $(\ddot{N}b_{\frac{1}{2}}, \ddot{I}b_{\frac{1}{2}}) = 5038,2$	81,41	80,61
K = 588,8	9,51	9,88
5 H = 562,5	9,08	8,95
6189,5	100,00	99,44.

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium. etc. 419

b. Verbindungen der Unterniobsäure (Ñb) mit Kali.

Zu nachstehenden Untersuchungen wurde Unterniobsäure (Ñb) aus Ferroilmenit von Haddam verwendet.

Das Kalihydrat wurde, um sicher zu sein, dass es kein Natron enthalte, aus gereinigtem Weinstein dargestellt. Aber trotzdem war es, wie wir sehen werden, nicht ganz frei davon.

Zur Darstellung des Kalisalzes wurde die Unterniobsäure in Hydrat verwandelt und dieses noch nass in kochender Kalilauge gelöst, welche doppelt so viel Kalihydrat enthielt, als die Quantität der trocknen Unterniobsäure betrug. Es entstand dabei, bei grösserer Verdünnung, eine in der Hitze ganz klare Lösung. Beim Eindampfen trübte sie sich und setzte nach dem Erkalten eine nicht unbeträchtliche Menge eines weissen pulverförmigen Salzes ab.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter eingedampft und zuletzt über Schwefelsäure im leeren Raume bis zur Krystallbildung concentrirt.

Man erhielt dabei zwei Salze, No. 1 und No. 2, von verschiedener äusserer Beschaffenheit und etwas verschiedenem Wassergehalte.

No. 1 krystallisirte zuerst und bildete kleinere Krystalle als No. 2. Es waren kurze monoklinoëdrische Prismen mit den Flächen  $\infty P$  oP. ( $\infty P \infty$ ).

No. 2 bildete grosse klare Krystalle von dicktafelförmiger Gestalt. Sie waren ebenfalls monoklinoëdrisch, mit den Flächen:  $\infty P$ . oP. ( $\infty P \infty$ ). Nur waren die Flächen ( $\infty P \infty$ ) vorwaltend, wodurch die tafelförmige Gestalt der Krystalle bedingt wurde.

Durch diese fractionirten Krystallisationen wurden erhalten:

Pulverförmiges Salz	15,5 Theile.
Salz No. 1.	71,0 „
Salz No. 2.	99,0 „
	<hr/>
	185,5 Theile.

Diese Verbindungen wurden jetzt näher untersucht.

## a. Weisses pulverförmiges Salz.

Eine vorläufige Probe zeigte, dass diese Verbindung ausser Unterniobsäure auch Kieselsäure, aus dem Kalihydrate, enthielt und dass ihr basischer Bestandtheil aus gleichen Atomen Kali und Natron bestand.

Beim Erhitzen verlor das lufttrockene Pulver 17,5 p.C. Wasser. Das entwässerte Salz wurde mit einem Gemische von Schwefelsäure und Flusssäure eingedampft und geschmolzen. Dabei entwich Fluorsilicium mit 4,39 p.C. Kieselsäure.

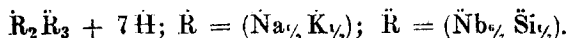
Nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser blieben 55,62 p.C. Metallsäure ungelöst.

Nach dem Verdampfen der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit blieb ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Natron zurück, dessen Quantität 45 p.C. betrug und das gleiche Atome Kali und Natron enthielt.

Man erhielt also:

Nb	55,62		60,01
Si	4,39		60,01
(Na <sub>1/2</sub> K <sub>1/2</sub> )			22,49
H			17,50
			100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
3 (Nb <sub>1/2</sub> Si <sub>1/2</sub> ) =	2514,0	59,47
2 (K <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> ) =	976,7	23,09
7 H =	737,5	17,44
	4228,2	100,00

Ein ähnlich zusammengesetztes weisses Pulver erhielt auch Marignac, als er die von der Tantalsäure geschiedenen Metallsäuren des Columbites von Bodenmais in einer Kalilauge löste, die nicht ganz frei von Natron war.

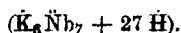
Dieses Pulver war nach der Formel  $\text{R}_4\text{R}_3 + 9\text{H}$  zusammengesetzt;  $\text{R} = (\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$ ;  $\text{R} = (\text{Nb}_{1/2}\text{H}_{1/2})$ . Diese Formel giebt:



## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 421

	Berechnet Marignac	
3 (Nb $\frac{1}{2}$ , H $\frac{1}{2}$ ) =	4984,0	61,38    61,60
3 K =	1766,4	21,66    21,25
1 Na =	390,9	4,79    4,57
9 H =	1012,5	12,17    13,20
	8153,8	100,00    100,62.

### b. Prismatisches unterniobsaures Kali (No. 1).



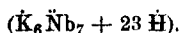
Als Resultat der Analyse dieses Salzes wurden erhalten:

Unterniobsäure	49,45
Kali	27,24
Wasser	23,31
	100,00.

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:  
 $\text{K}_6\text{Nb}_7 + 27 \text{H}$ , welche giebt:

7 Nb =	6395,2	49,32	49,45
6 K =	3532,8	27,24	27,24
27 H =	3037,5	23,44	23,31
	12965,5	100,00	100,00.

### c. Tafelförmiges unterniobsaures Kali (No. 2).



Dieses Salz gab:

Unterniobsäure	50,78
Kali	28,33
Wasser	20,89
	100,000.

Seine Zusammensetzung ist also =  $\text{K}_6\text{Nb}_7 + 23 \text{H}$ .

Diese Formel giebt:

7 Nb =	6395,2	51,09	50,78
6 K =	3532,2	28,22	28,33
23 H =	2587,5	20,69	20,89
	12515,5	100,00	100,00.

## B. Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron.

### a. Verbindungen der niobigen Säure mit Natron.

Bis jetzt kennen wir folgende Verbindungen der niobigen Säure mit Natron:

- 1)  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_2$ .
- 2)  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 9 \text{H}$ .
- 3)  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 24 \text{H}$ .
- 4)  $\dot{\text{N}}\text{a}_5 \ddot{\text{N}}\text{b}_4 + 21 \text{H}$ .
- 5)  $\dot{\text{N}}\text{a} \ddot{\text{N}}\text{b} + 5 \text{H}$ .
- 6)  $\dot{\text{N}}\text{a}_4 \ddot{\text{N}}\text{b}_5 + 40 \text{H}$ .
- 7)  $\dot{\text{N}}\text{a} \ddot{\text{N}}\text{b}_4 + 5 \text{H}$ .

Mehrere dieser Verbindungen lassen sich leicht in Krystallen erhalten. Dieselben bilden kleine, durchsichtige, glasglänzende, luftbeständige vierseitige Prismen, mit Zuschärfungen der Endflächen, die sich nicht näher bestimmen liessen.

1)  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}$ .

H. Rose fand, dass 100 Theile niobige Säure beim Schmelzen mit überschüssigem kohlensauren Natron 50,1 Theile Kohlensäure austrieben. Dabei verbinden sich also 1 Atom niobige Säure mit 3 Atom Natron zu  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}$ .

Diese Formel giebt:

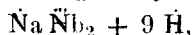
	Berechnet	H. Rose
1 $\ddot{\text{N}}\text{b} =$	1727,2	58,46
3 $\dot{\text{N}}\text{a}$	1172,7	41,54
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	
	2899,9	100,00.

2)  $\dot{\text{N}}\text{a}_3 \ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 9 \text{H}$ .

Diese Verbindung bildet ein weisses, mehliges Pulver, welches auch unter der Lupe nichts Krystallinisches bemerken liess. Sie wurde erhalten bei Gelegenheit der Reduction des niobigen Kaliumfluorids durch überschüssiges Natrium. Als man die schwarze Salzmasse mit Wasser auskochte, entstand eine Lösung, die beim Erkalten ein weisses Pulver fallen liess, welches bei der Analyse gab:

Niobige Säure	61,10
Natron	20,29
Wasser	18,61
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100,00.

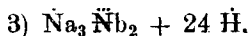
Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



welche giebt.

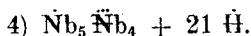
Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 423

2 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	3454,4	61,44	61,10
3 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1172,7	20,61	20,29
9 $\ddot{\text{H}}$	1012,5	17,95	18,61
	5639,6	100,00	109,00.



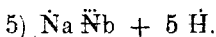
Diese Verbindung erhielt H. Rose durch Schmelzen von niobiger Säure mit überschüssigem Natronhydrat und Krystallisiren, wahrscheinlich bei sehr niedriger Temperatur. Die Zusammensetzung entsprach der Formel:  $\ddot{\text{N}}\text{a}_3\ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 24 \ddot{\text{H}}$ , welche giebt:

		Berechnet	H. Rose
2 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	3454,4	47,14	46,88
3 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1172,7	16,00	16,02
24 $\ddot{\text{H}}$	2700,0	36,86	37,10
	7327,0	100,00	100,00.



Diese Verbindung entstand durch Zersetzung einer Auflösung von niobigem Kalifluorid durch sein gleiches Gewicht Natronhydrat unter Zusatz einer zur vollständigen Auflösung hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Beim Erkalten der Lösung bildeten sich prismatische Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $\ddot{\text{N}}\text{a}_5\ddot{\text{N}}\text{b}_4 + 21 \ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

4 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	6908,8	61,54	61,23
5 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1954,5	17,41	17,21
21 $\ddot{\text{H}}$	2362,5	21,05	21,56
	11225,8	100,00	100,00.



Durch Schmelzen von niobiger Säure mit Natronhydrat, Lösen in Wasser und Krystallisiren entstehen kleine glasglänzende vierseitige Prismen von der Zusammensetzung  $\ddot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{N}}\text{b} + 5 \ddot{\text{H}}$ . Diese Formel giebt:

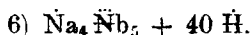
$\ddot{\text{N}}\text{b}$	1727,2	64,50	63,01
$\ddot{\text{N}}\text{a}$	390,9	14,62	15,27
5 $\ddot{\text{H}}$	562,5	20,98	21,72
	2680,6	100,00	100,00.

## 424 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Unter gleichen Umständen erhielt H. Rose prismatische Krystalle eines Salzes, das aber etwas mehr Wasser und Natron enthielt als vorstehende Verbindung. Ueberhaupt ist das einfach niobigsaure Natron schwer rein zu erhalten, da sich wegen der verschiedenen Temperatur, bei der sich die Krystalle bilden, leicht Gemenge von Salzen von verschiedener Zusammensetzung erzeugen.

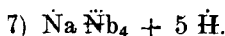
H. Rose erhielt:

Niobige Säure	60,82
Natron	15,86
Wasser	23,32
	100,00.



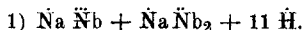
H. Rose fand, dass sich beim Zusammenschmelzen von niobiger Säure mit kohlen saurem Natron, in nicht zu starker Hitze, ein saures Salz bildete, das sich beim Verdampfen der Lösung krystallinisch abschied. Seine Zusammensetzung war:  $\text{Na}_4 \ddot{\text{N}}\text{b}_5 + 40 \text{H}$ . Diese Formel giebt:

	Berechnet	H. Rose
5 $\ddot{\text{N}}\text{b}$	8636,0	58,75
4 $\ddot{\text{N}}\text{a}$	1563,6	10,64
40 $\text{H}$	4500,0	30,61
	14699,6	100,00
	100,00	100,00.

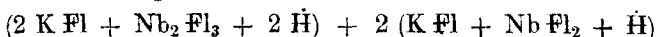


Nach H. Rose fällt Kohlensäure aus Lösungen von niobigsaurem Natron eine Verbindung, welche aus  $\text{Na} \ddot{\text{N}}\text{b}_4 + 5 \text{H}$  besteht.

b. Verbindungen von niobiger und Unterniobsäure mit Natron.



Darstellung durch Zersetzen von



durch das gleiche Gewicht Natronhydrat bei Gegenwart einer zur Auflösung hinreichenden Menge von kochendem Wasser.

Beim Erkalten der Lösung bilden sich kleine glasglänzende, vierseitige Prismen von der Zusammensetzung:  $\text{Na} \ddot{\text{N}}\text{b} + \text{Na} \ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 11 \text{H}$ . Diese Formel giebt:

## Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 425

	Berechnet	Gefunden
$\ddot{\text{N}}\text{b} \ddot{\text{N}}\text{b}_2 = 3554,4$	63,79	63,20
$2 \ddot{\text{N}}\text{a} = 781,8$	14,02	14,18
$11 \ddot{\text{H}} = 1237,5$	22,19	22,62
$\text{---}$	$\text{---}$	$\text{---}$
$5573,7$	100,00	100,00.

### c. Verbindungen der Unterniobsäure mit Natron.



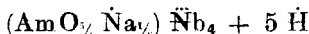
Man erhält diese Verbindung, wenn man Unterniobkaliumfluorid ( $\text{K Fl} + \text{Nb Fl}_2 + \ddot{\text{H}}$ ) durch sein gleiches Gewicht Natronhydrat zerlegt und so viel kochendes Wasser zusetzt, als zur Lösung des Niederschlags erforderlich ist. Beim Erkalten der Lösung bilden sich prismatische Krystalle von  $\ddot{\text{N}}\text{a}_2 \ddot{\text{N}}\text{b}_3 + 8 \ddot{\text{H}}$ .

	Berechnet	Gefunden
$3 \ddot{\text{N}}\text{b} 2740,8$	61,98	62,05
$2 \ddot{\text{N}}\text{a} 781,8$	17,67	17,68
$8 \ddot{\text{H}} 900,0$	20,25	20,27
$\text{---}$	$\text{---}$	$\text{---}$
$4422,6$	100,00	100,00.

### C. Niobige Säure und Ammoniak.

#### 1) Vierfach niobigsaures Ammoniak-Natron.

Nach H. Rose bilden Ammoniaksalze in einer Lösung von niobigsaurem Natron nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag, der nach der Formel



zusammengesetzt ist. Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$4 \ddot{\text{N}}\text{b} = 6908,8$	88,50	87,61
$\frac{5}{6} \text{NH}_4\text{O} = 270,8$	3,47	3,66
$\frac{1}{6} \ddot{\text{N}}\text{a} = 65,1$	0,83	0,92
$5 \ddot{\text{H}} = 562,5$	7,20	7,36
$\text{---}$	$\text{---}$	$\text{---}$
$7807,2$	100,00	99,55.

### D. Verschiedene andere Verbindungen der niobigen Säure mit Basen.

Man kann eine grosse Anzahl von Verbindungen der Säuren des Niobiums mit verschiedenen Basen darstellen, wenn man Lösungen der letzteren durch Auflösungen von Natronsalzen der Säuren des Niobiums fällt.

H. Rose hat mehrere solcher Verbindungen näher untersucht. Dabei muss aber bemerkt werden, dass sich H. Rose dazu eines Natronsalzes der niobigen Säure bediente, welches er für einfach niobigsaures Natron hielt, dem aber, wie wir oben sahen, ein basischeres niobigsaures Natronsalz beigemischt war. Dies ist der Grund, weshalb H. Rose's Analysen dieser Verbindungen nicht gut mit den Formeln übereinstimmen, da sie gewöhnlich zu viel Basis enthielten.

1) Niobigsaure Magnesia. ( $\text{Mg}\ddot{\text{N}}\text{b} + 4\text{H}$ ).

Weisser Niederschlag, der bei  $100^{\circ}$  getrocknet folgende Zusammensetzung hatte:

	Berechnet	H. Rose
$\ddot{\text{N}}\text{b}$ 1727,2	71,04	72,19
$\ddot{\text{M}}\text{g}$ 254,5	10,46	11,12
4 $\text{H}$ 450,0	18,50	17,05
2431,2	100,00	100,36.

2) Niobigsaures Eisenoxyd. ( $\ddot{\text{F}}\text{e}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_3 + 8\text{H}$ ).

Lösungen von niobigsaurem Natron und Eisenchlorid bilden erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag. Derselbe bestand aus:

	Berechnet	H. Rose.
3 $\ddot{\text{N}}\text{b}$ 5187,6	64,16	62,33
2 $\ddot{\text{F}}\text{e}$ 2000,0	24,72	26,48
8 $\text{H}$ 900,0	11,12	11,12
8087,6	100,00	99,93.

3) Niobigsaures Kupferoxyd. ( $\ddot{\text{C}}\text{u}\ddot{\text{N}}\text{b} + 2\text{H}$ ).

Hellgrüner Niederschlag. Derselbe bestand aus:

	Berechnet	H. Rose.
$\ddot{\text{N}}\text{b}$ 1727,2	70,56	69,62
$\ddot{\text{C}}\text{u}$ 495,7	20,25	21,53
2 $\text{H}$ 225,0	9,19	9,39
2447,9	100,00	100,54.

4) Niobigsaures Quecksilberoxydul. ( $\text{H}\ddot{\text{g}}\ddot{\text{N}}\text{b} + 3\text{H}$ ).

Hellgelber Niederschlag, welcher grünlich und bei  $100^{\circ}$  roth wird. Derselbe bestand aus:

		Berechnet	H. Rose.
Ñb	1727,2	37,91	33,21
Hg	2600,0	55,07	59,78
3 H	337,5	7,02	7,01
	4664,7	100,00	100,00.

5) Niobigsaurer Silberoxyd. (2 Äg Ñb + H).

Gelblich weisser Niederschlag, der beim Trocknen braun und bei 100° schwarz wird. Derselbe bestand aus:

		Berechnet	Gefunden
2 Ñb	3454,4	53,28	50,45
2 Äg	2899,2	44,88	47,31
1 H	112,5	1,89	1,98
	6466,1	100,00	99,74.

(Fortsetzung folgt.)

## Umwandlung der Bernsteinsäure in den entsprechenden zweiatomigen Alkohol.

Vorläufige Mittheilung

von

Dr. Alexander Saytzeff.

Durch Einwirkung des trockenen Natriumamalgams auf eine Mischung von Chlorsuccinyl und Essigsäure in ätherischer Lösung, gelang es mir, Butylglycol zu erhalten. Das hierbei entstehende Glycol wird wahrscheinlich das wirkliche Homologon des Aethylglycols sein. Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung der Verwandlungen dieses Glycols beschäftigt, um seine Structur festzustellen, und hoffe darüber bald ausführlich berichten zu können.

Kasan, den 30. Mai 1871.